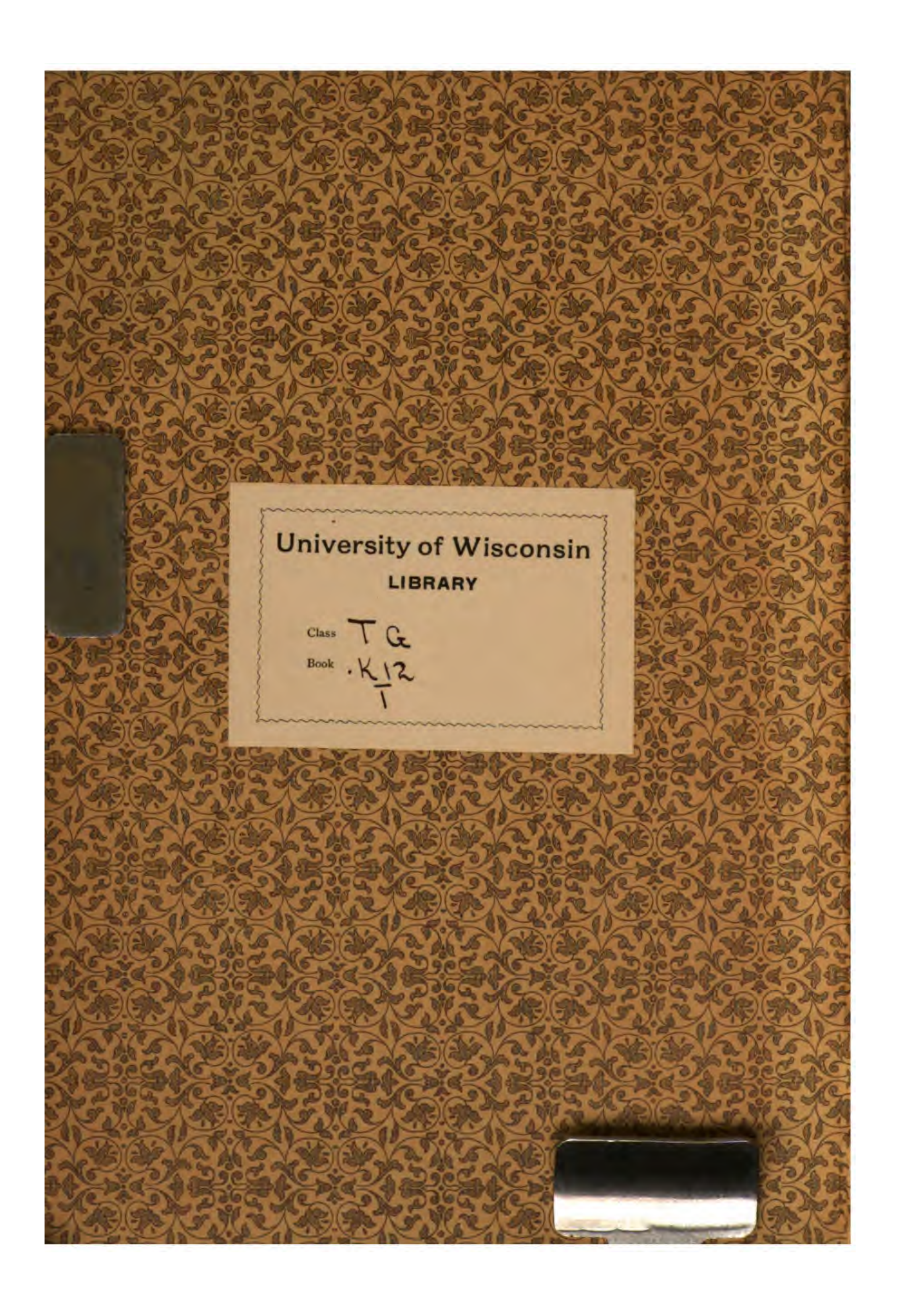



University of Wisconsin
LIBRARY
Class TG
Book .K12
T



Studien über Dampfspannkraftsmessungen.

In Gemeinschaft

mit

Paul Schrœter

und andern Mitarbeitern

von

Georg W. A. Kahlbaum.

Mit 9 lithographischen und drei Kurventafeln.

Basel.
Benno Schwabe's Verlag.
1893.

Dem Andenken

der

beiden grossen Toten des letzten Jahres

Herrmann Kopp

und

Aug. Wilh. Hofmann,

meinen Lehrern,

zugeeignet.

Erste Abteilung.

Das Material.

Inhalt der ersten Abteilung.

Übersicht der Tafeln.

Vorbemerkung.

Die nachfolgenden Blätter bringen neben anderem die Lösung einer Frage, die durch frühere Arbeiten des Verfassers von neuem angeregt wurde und die trotz einer Reihe von Abhandlungen für und wider ihre endgültige Erledigung bisher nicht gefunden hatte.

Dass die Entscheidung nicht früher schon erfolgte, wie das wohl mit Recht durfte erwartet werden, hatte seinen Grund darin, dass teils andere Arbeiten den Verfasser verleiteten, teils aber der Mangel an geeigneten Mitarbeitern ihn zwang in seinen experimentellen Untersuchungen eine vielmonatliche Unterbrechung eintreten zu lassen, so dass erst in den letzten anderthalb Jahren eine Wiederaufnahme der Arbeiten ermöglicht wurde; es mag dies die Verzögerung erklären und entschuldigen.

Der Anteil der Herren Mitarbeiter an den folgenden Untersuchungen ist ein sehr verschiedener, es erschien deshalb ungerecht, sollten die hervorragenden Verdienste, die sich Herr Studiosus Paul Schröter durch seine exacte und umsichtige Art zu arbeiten, um die Lösung der gestellten Aufgabe erworben hat, dadurch, dass sein Name als der des hervorragensten Mitarbeiters auch auf dem

Titel ausdrücklich genannt wurde, nicht noch besonders hervorgehoben werden.

Die Namen der anderen Herren Mitarbeiter sind jeweilen unter den bezüglichen Abschnitten mit angegeben.

Es ist neuerdings vielfach Brauch geworden, sich bei Veröffentlichungen einer fast lapidaren Kürze zu befleissigen; so löblich solch Bestreben an sich auch sein mag, so ist es doch nicht in allen Fällen unbedingt zu loben und dies ganz besonders dann nicht, wenn es sich um die Beschreibung von angestellten Versuchen handelt. Für den Leser und vorzüglich für den urteilenden Leser genügt es nicht, etwa nur das Prinzip eines angewandten Apparates, etwa nur schematisch den Gang eines Versuches kennen zu lernen; um urteilen zu können, ist in solchen Fällen epische Breite notwendig. Es muss verlangt werden, dass zum wenigsten an einem Beispiel genau ersichtlich ist, wie ein bestimmtes Resultat erreicht wurde, welche und in welcher Art Correcturen anzubringen waren und angebracht wurden.

Aus diesem Grunde und nicht aus Freude an Weitschweifigkeit sahen wir uns veranlasst, Methoden, Versuche und Rechnungen in der folgenden Arbeit bis in alle Einzelheiten mitzuteilen, nicht nur die Beurteilung als solche, auch ein etwaiges kritisches Wiederholen der Versuche sollte dadurch erleichtert werden.

Basel, den 31. Mai 1891.

Kahlbaum.

Einleitung.

Vor einer Reihe von Jahren hatten wir bei einer grösseren Reihe von Stoffen, die den verschiedensten chemischen Typen zugehörten, die Wechselbeziehung zwischen Siedetemperatur und Druck untersucht.[1]) Den Ausgangspunkt dieser Arbeiten, deren erste Resultate mit voller Absichtlichkeit als „Studien und Vorarbeiten“ bezeichnet wurden, bildete das sogenannte Dalton'sche Gesetz,[2]) nach welchem allen Substanzen bei Temperaturen, welche um eine gleiche Anzahl von Graden über oder unter dem Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck liegen, die gleiche Dampftension zukomme.[3])

Dieses Gesetz haben auch wir, wie das schon vielfach sonst vorher geschehen, als unrichtig nachweisen können.[4])

Sehr viel früher, im Jahre 1868, hatte Herr H. Landolt die Spannkräfte der gesättigten fetten Säuren $C_1 - C_5$ auf die Gültigkeit dieses Gesetzes hin untersucht[5]) und hatte dabei nachweisen können, dass für

---

[1]) Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum, Leipzig, Barth, 1885.

[2]) Experimental essays on the constitution of mixed gases; on the force of steam or vapour from water and other liquids in different temperatures, both in a Torricellian vacuum and in air; on evaporation; and on the expansion of gases by heat. By John Dalton. Manchester, Phil. Soc. Mem. Bd. 5, 1802, pag. 535—602.

[3]) Dalton a. a. O. pag. 550.

[4]) Eingehende Nachweise darüber siehe die angeführte Schrift von Kahlbaum, Historischer Theil, pag. 1—51; was sonst in neuerer Zeit darüber geschrieben, z. B. G. C. Schmidt, Untersuchungen über die Dampfdrucke homologer Verbindungen. Zeitschrift für phys. Chem. Bd. 7, 1891, pag. 433 u. 434, sind nur mangelhafte Auszüge daraus, ohne Angabe der Quelle.

[5]) Landolt, Liebig, Annal. Supplbd. 6, 1868, pag. 129.

Tabelle 1

	Siedepunkte für den Druck von															
	1160+	Δ CH_2	960+	Δ CH_2	760+	Δ CH_2	560+	Δ CH_2	360+	Δ CH_2	160+	Δ CH_2	60+	Δ CH_2	30+	Δ CH_2
Ameisensäure	—		—		100°		90°		77°		56°		33°		19°	
		—		—		19°		19°		19°		17°		15°		12°
Essigsäure	132°		126°		119°		109°		96°		73°		48°		31°	
		20°		20°		20°		21°		21°		22°		21°		20°
Propionsäure	152°		146°		139°		130°		117°		95°		69°		51°	
		23°		22°		22°		21°		20°		17°		13°		10°
Buttersäure	175°		168°		161°		151°		137°		112°		82°		61°	
		13°		13°		13°		13°		12°		11°		9°		8°
Valeriansäure	188°		181°		174°		164°		149°		123°		91°		69°	

diese homologen Säuren Daltons Regel zwischen 1160^{mm} und 360^{mm} Druck eine recht annähernde Geltung habe, wie das die vorstehende Tabelle 1, die Herrn Landolt's Arbeit entnommen ist,[1]) zeigt.

Dagegen zeigen die Zahlen, dass für niedere Drucke etwa von 360^{mm} abwärts auch von einer nur annähernden Gültigkeit des Gesetzes nicht wohl mehr wird gesprochen werden können. Bei einem Vergleich der für die gleichen Stoffe von uns festgestellten Zahlen wies es sich aus, dass Herrn Landolt's Beobachtungen, für tiefere Drucke besonders, sehr wesentlich von den unseren abwichen, wie das aus der unten folgenden Tabelle 2 ersichtlich.

Durch diesen Vergleich wurde die Frage nach der Gültigkeit von Dalton's Regel für die fetten Säuren, wie sie Herr Landolt wieder aufgeworfen, in das Hintertreffen gerückt. Dass sie eine allgemeine Gültigkeit nicht habe, war gezeigt; zu entscheiden, ob ihr annäherndes Gelten für diese Säuren auch auf tiefere Drucke noch könnte ausgedehnt werden, musste verschoben werden bis auf eine Zeit, in welcher die Abweichungen der Zahlen des Herrn Landolt von den von uns beobachteten eine genügende Erklärung gefunden hatten.

Ein Vergleichen der beiden Resultate ergiebt aber nicht nur sehr erhebliche Differenzen, Differenzen, die innerhalb der Beobachtungsgrenzen bis auf 40° für den gleichen Druck steigen; der Vergleich lehrt auch, dass diese Differenzen kein willkürliches Hin und Her, kein Schwanken oder Zucken zeigen, dass dieselben vielmehr durch eine ganz bestimmte Bewegung charakterisiert werden, die darin zum Ausdruck gelangt, dass die Dif-

[1]) Landolt a. a. O., pag. 179.

Tabelle 2.[1])

Druck in mm.	Ameisensäure			Propionsäure			Normalbuttersäure			Isovaleriansäure.		
	Kahlbaum	Landolt	Diff.	Kahlbaum	Landolt	Diff.	Kahlbaum	Landolt	Diff.	Kahlbaum	Landolt	Diff.
10	—	—	—	—	24.1	—	—	28.9	—	71.8	34.7	37.1
15	—	—	—	—	34.0	—	68.7	40.8	27·9	78.5	46.8	31.7
20	19.9	11.6	8.3	55.4	41.1	14.3	73.0	49.3	23.7	83.7	56.0	27.6
25	22.0	15.7	6.3	59.0	46.5	12.5	76.9	55.8	21.1	88.4	63.2	25.2
30	23.7	19.2	4.5	62.8	51.0	11.8	80.5	61.3	19.2	91.6	69.1	22.5
35	25.6	22.1	3.5	65.7	55.0	10.7	83.2	66.5	16.7	94.6	73.9	21.0
40	27.3	24.7	2.6	68.0	58.3	9.7	85.9	70.0	15.9	97.0	78.2	18.8
45	29.1	27.2	1.9	70.0	61.4	8.6	87.8	73.5	14.3	99.8	82.0	17.8
50	30.7	29.3	1.4	71.6	64.2	7.4	90.3	76.7	13.6	100.7	85.9	14.8

[1]) In dieser Tabelle sind dieses Mal die extrapolierten Zahlen, die sonst durch Ausrufungszeichen (!) gekennzeichnet wurden, ganz fortgelassen worden.

ferenzen einmal bei der gleichen Säure mit der Druckabnahme wachsen und zweitens bei verschiedenen Säuren sowohl bei gleichen Drucken als bei gleichen Temperaturen betrachtet mit dem Kohlenstoffgehalt der Säuren ebenfalls wachsen, wie das die folgende Tabelle 3 belegt.

Tabelle 3.[1])

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Druck	20 mm	20 mm	20 mm	20 mm	20 mm
Temperatur . .	11.6	21.3	41.1	49.3	56.0
Differenz	8.3	9.8	14.3	23.7	27.6
Druck	50 mm	50 mm	50 mm	50 mm	50 mm
Temperatur . .	29.3	43.2	64.2	76.7	85.9
Differenz	1.4	4.7	7.4	13.6	14.8

Temperatur 34°

Differenz der Methoden	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
	1.1	6.8	17.6	30.0	36.2

Worin finden diese so bedeutenden und in so regelmässiger Bewegung auftretenden Differenzen ihre Erklärung, sind dieselben auf mangelhafte Untersuchungen zurückzuführen, oder ist der Grund ein innerer, ein gebotener?

Wir halten uns unter allen Bedingungen nicht für berechtigt, Resultate anderer Forscher aus dem einzigen Grunde, weil sich dieselben mit unseren eigenen nicht

[1]) Um die ganze Reihe der Säuren von $C_1 - C_5$ zu vervollständigen, sind der Tabelle 3 die Zahlen für Essigsäure, die einer Arbeit des Herrn Richardson: „Determination of vapour pressures of organic alcohols and acids, Bristol 1886", entnommen worden sind, eingefügt. Für die Werthe vergl. nebenstehende Tabelle.

decken, kurzer Hand für falsch zu erklären. Wir ziehen den sehr viel weniger bequemen Weg vor, zu prüfen, ehe wir entscheiden. So lange bis wir uns durch eigne Beobachtung nicht von dem Gegenteil überzeugt haben, sehen wir solche Differenzen, wie die oben mitgeteilten, wenn sie sich aus den Ergebnissen ernster Forschung ableiten, als zu recht bestehend an.

Wir haben von dem Werte wissenschaftlicher Arbeit eine zu hohe Meinung, als dass wir einer vorgefassten theoretischen Ansicht zu liebe über nicht passende Ergebnisse exacter Untersuchungen einfach zur Tagesordnung übergehen könnten; wir mühen uns deshalb vielmehr unsere Ansichten den Thatsachen anzupassen, als Thatsachen nach unseren Anschauungen zu modeln.

Somit war es, so lange die Differenzen zwischen den Resultaten der beiden Experimental-Untersuchungen nicht aus der Welt geschafft waren, durchaus unsere Pflicht, das Warum zu ergründen, nicht aber war es erlaubt, die Thatsache selbst dadurch abzuläugnen, dass wir kurz und gut die Resultate des Herrn Landolt für falsch erklärten.

Was aber konnte ein Abweichen der beidseitigen Resultate bedingen?

Herr Landolt hatte seine Untersuchungen in der Weise angestellt, dass er in der Barometerleere die Spannkraft des Dampfes bestimmte, wir hatten im luftverdünnten Raum destillirt. Es war also nach zwei verschiedenen und zwar wesentlich verschiedenen Methoden untersucht worden. Hierin, in der Anwendung der zwei verschiedenen Methoden, konnte eine Erklärung der abweichenden Resultate gesucht werden. Das eine Mal durch Herrn Landolt war der Druck gemessen worden, den die von der Oberfläche, d. h. von einer unter be-

stimmten und besonderen Ausnahmszuständen sich befindenden Schicht,[1]) einer Flüssigkeit ausgehenden Molekeln auf eine Quecksilbersäule ausüben, das andere Mal durch unsere Arbeiten war die Temperatur bestimmt, die, um es möglichst kurz und prägnant auszudrücken, nothwendig ist die Cohäsion und die sonstigen Konstanten der Siedegleichung

$$S = D + C + A + O + H + Z$$ [2])

in allen Schichten der Flüssigkeit zu überwinden.

Nun ist, wie bekannt, der Vorgang beim Kochen in der That ein durchaus anderer als bei dem Verdampfen von der Oberfläche; zudem verdampfen alle Flüssigkeiten innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen, Quecksilber z. B., wie Faraday [3]) nachgewiesen hat, noch 350° unter seinem Kochpunkt bei gewöhnlichem Druck in beträchtlicher Menge, sie kochen dagegen stets, gleichen Druck vorausgesetzt, nur bei einer für jede ganz bestimmten Temperatur; demnach ist auch die Annahme von Maximalspannkräften bei niedreren Temperaturen als diejenigen sind, unter denen die Flüssigkeiten beim gleichen Drucke kochen, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Es führte Beobachtung und Ueberlegung somit zu der gleichen Frage, geben die beiden Methoden der Dampfspannkraftsmessung übereinstimmende Resultate oder nicht?

Kahlbaum.

---

[1]) Hagen, Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten, Berlin, Abhandl. 1845 (Math.) pag. 41 u. 1846 pag. 1.

[2]) Pless, „Ueber das Lösungsgesetz und das Sieden der Flüssigkeiten" u. s. w. Wien. Akad. Sitzgsber. Bd. 54 (Abth. 2), 1866, pag. 75.

[3]) Faraday, „On the vapour of mercury at common temperatures." Quart. Journ. of Sic. Bd. 10, 1821, pag. 354.

Theil I.

Die statische und die dynamische Methode der Spannkraftsmessung.

Historisches.

Die Frage, ob die beiden Methoden der Dampfspannkraftsmessung übereinstimmende Resultate oder nicht ergäben, hat die Wissenschaft seit langem beschäftigt. Zum ersten Male überhaupt wurden, soweit unsere Kenntniss geht, beide Methoden für denselben Stoff, nämlich für Wasser 1797 und 1798 von John Southern[1]) angewandt, der für hohe Drucke bis zu 8 Atmosphären die Spannkraft des Dampfes in einer Art papinianischem Topfe mass, während er für niedere Drucke bis 0.5 ^{mm} in einem Apparat, der dem Watt'schen nachgebildet war,[2]) die Tensionen bestimmte, da aber beide Methoden von ihm nicht für die gleichen Temperaturen und Drucke

[1]) Es werden in der Arbeit von Southern auch Bestimmungen von Creighton erwähnt und mitgetheilt. Creighton assistirte Southern bei seinen Versuchen. Vergleiche auch Creighton, Formula for calculating the Force of Steam. Tilloch, Phil. Mag. Bd. 53, 1819, pag. 266.

[2]) Schon früher wurde (Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, pag. 9) darauf hingewiesen, dass von James Watt der später so vielfach angewandte Tensionsapparat herrührt. Näheres über die 1764—65 angestellte Arbeit siehe Robinson, Mech. Phil. Bd. 2, pag. 29.

angewandt wurden, so ist er auch auf die uns beschäftigende Frage nicht eingetreten.[1])

Im Jahre 1802 veröffentlichte John Dalton[2]) seine berühmte Arbeit über die Expansivkraft der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten, in welcher er seine im Watt'schen Apparat ausgeführten Messungen mitteilt, die sich über Aether, Alkohol, flüssiges Ammoniak, Quecksilber u. s. w. erstrecken. Aus seinen Versuchen leitet er folgende zwei wichtigsten Schlüsse ab:

1) Die Spannung des Wasserdampfes nimmt bei gleichmässiger Temperaturzunahme fast in geometrischer Progression zu.
2) Bei gleichen Temperaturunterschieden ist der Unterschied der Expansivkraft des Dampfes aller Flüssigkeiten gleich, sofern von Temperaturen an gerechnet wird, bei welchen beide Dampfsorten dieselbe Expansivkraft haben.

Dies sind die beiden so ausserordentlich wichtigen Gesetze Dalton's über das Siedephänomen, deren Nachwirkung noch bis heute verspürt wird und die als erregende Ursache all' der bisher aufgestellten Siedegesetze, die sich mit der Wechselwirkung von Siedetemperatur und Druck beschäftigen, betrachtet werden müssen. Beide sind falsch und wurden als falsch früh genug schon erkannt; beide aber sind auch in ihrer Einfachheit so wunschrecht, dass 90 Jahre nicht genügt haben, sie völlig verschwinden zu machen.

---

[1]) Die Originalarbeit selbst war nicht erhältlich, nur ein Bericht darüber: „Mr. John Southerns Experiments on the Density, Latent Heat and Elasticity of Steam. By John Taray. Phil. Mag. Bd. 30, 1847, pag. 113.“

[2]) Versuche über die Expansivkraft der Dämpfe von Wasser und anderen Flüssigkeiten, sowohl im luftleeren Raum als in der Luft, von John Dalton. Gilbert Annal. Bd. 15, 1815, pag. 1 u. 122.

Es mag hier als interessante historische Korrektur eingeschaltet werden, dass Alessandro Volta[1]) in einem Brief an Prof. Vassalli, vom 24. Oktober 1795, ganz den gleichen, wie den zweiten Dalton'schen Satz aufgestellt hat. Er belegt denselben mit seinen Beobachtungen über Wasser, Alkohol und Aether. Diese Arbeit ist bei früheren historischen Studien stets übersehen worden; deshalb mag sie hier ausdrücklich erwähnt werden; auch soll in der Folge, was bei dem vielerlei von Dalton geleisteten der Deutlichkeit nur förderlich sein kann, mit Rücksicht auf die historische Gerechtigkeit, deshalb stets vom Volta-Dalton'schen Gesetz gesprochen werden, nach welchem allen Stoffen bei gleichem Abstand vom Siedepunkt die gleiche Spannkraft zukäme.

In einem Vortrage vom 6. April 1819 kommt Dalton noch einmal auf sein Gesetz zurück; die Stelle ist, wie wir schon früher darauf aufmerksam gemacht haben,[2]) recht dunkel ausgedrückt; ein Missgeschick, das das Volta-Dalton'sche Gesetz und seine Ableger, wie es scheint, auch noch in der neuesten Zeit verfolgt.[3]) In diesem Vortrage[4]) spricht Dalton die für uns wichtige Bemerkung aus: „dass der Siedepunkt, d. h. der Punkt der Temperatur, in welcher der Dampf des Aethers die Kraft erreicht hat, dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten, ein anderer ist, ob man den Körper siedet oder ob man ihn in der Barometerleere einer

---

[1]) Volta, Opere, Firenze 1816, Bd. 3, pag. 381.

[2]) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, pag. 30, vgl. auch Meinecke, Schweigger Journ. Bd. 28, 1825, pag. 364.

[3]) Vgl. Mejer Wildermann. Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 23, 1890, pag. 1254.

[4]) Schweigger Journ. Bd. 28, 1820, pag. 370.

Temperatur aussetzt, bei welcher sein Dampf eine Quecksilbersäule von 760mm trägt."

Hiermit ist denn zum ersten Male das Bestehen einer Differenz zwischen den Resultaten beider Methoden behauptet worden, allerdings ungenügend und falsch begründet, aber doch deutlich und bestimmt ausgesprochen. Trotzdem wurde die doch zweifelsohne äusserst interessante Bemerkung Dalton's wenig beachtet. In den ausführlichsten Berichten über diesen Gegenstand findet sich nichts darüber angegeben, so weder von Muncke,[1]) der Dalton so heftig zu Leibe geht, noch von Kämtz,[2]) dessen Zusammenstellung an Vollständigkeit sonst nichts zu wünschen übrig lässt.

Die eigentümliche Einfachheit, die in der Volta-Dalton'schen Regel ausgesprochen war, vereinigte so ausschliesslich das Interesse aller Forscher auf sich, dass nur sehr wenige auf die Frage nach der Differenz der beiden Methoden eintraten. Unter diesen ist zuerst zu nennen James Forbes[3]), der aus dem Nichtübereinstimmen seiner Kochpunkte mit den Tensionsbestimmungen Daltons ableitete: „dass es zweierlei sei, die Spannkraft des Dampfes von grösster Dichte zu bestimmen, den Wasser von einer bestimmten Temperatur geben kann, oder aber zu messen, unter welchem Luftdruck Wasser Dampf von bestimmter Temperatur geben wird," der sich also deutlichst im Sinne einer Differenz ausspricht.

Auf die Frage selbst, wie es sich mit der Ueber-

---

[1]) Muncke in Gehlers physikalischem Wörterbuch. Bd. 2, 1826, pag. 279, und Bd. 10, 1841, pag. 196.

[2]) Kämtz, Untersuchungen über die Expansivkraft der Dämpfe. Halle, 1826.

[3]) Edinb., Roy. Soc. Trans. Bd. 15, 1841, pag. 409.

einstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate verhält, geht zwar der nun zu nennende Magnus bei seinen Versuchen „Ueber die Spannkräfte des Wassers“ nicht ein,[1]) doch ist auch ihm völlig klar, dass die Vorgänge beim Kochen und die beim Verdampfen einer Flüssigkeit durchaus verschiedene sind. Er fügt seiner genannten berühmten Arbeit eine besondere Abhandlung bei unter dem Titel: „Ueber die Kraft, welche zur Erregung von Dämpfen erforderlich ist,“[2]) in der er sagt: „Es bleibt deshalb nur übrig anzunehmen, dass die Kraft, welche zur Erzeugung des Dampfes erfordert wird, deshalb grösser sei als seine Spannkraft oder die Kraft, welche er zu seinem Bestehen nöthig hat, weil die Cohäsion der Flüssigkeit, auf welcher ihr tropfbarer Zustand beruht, überwunden werden muss.“[3]) Magnus betont dann weiter, dass die Cohäsion nicht für alle Teilchen der Flüssigkeit gleich sein könne, „weil an der Oberfläche ...... wo sie mit Luft in Berührung ist, ihre Theile nicht mit ebenso grosser Kraft zurückgehalten werden, als im Innern, wo jedes Theilchen von allen Seiten mit gleichartigen Theilchen umgeben ist.“[3]) Es lehnt demnach auch Magnus keineswegs die Divergenz beider Methoden von vorn herein ab, vielmehr macht er ausdrücklich auf die beim Kochen zu überwindende Cohäsion und ihren Einfluss als unterscheidend aufmerksam.

Nach James Forbes ist es erst wieder Regnault[4])

---

[1]) Poggend. Annal. Bd. 61, 1844, pag. 225.
[2]) Poggend. Annal. Bd. 61, 1844, pag. 248.
[3]) A. a. O., pag. 249.
[4]) Paris, Mém. Acad. Sci. Bd. 26, 1862, pag. 340.

gewesen, der auf die Frage, ob die beiden Methoden, für die er die Namen statische und dynamische vorschlug,[1]) übereinstimmende oder abweichende Resultate gäben, ausdrücklich eintrat. Seine Versuche, die er für Wasser und andere Flüssigkeiten anstellte, führten ihn dahin, anzunehmen, dass beide Methoden durchaus coincidierende Resultate ergäben, jedoch nur dann, wenn absolut einheitliche Stoffe angewendet würden, d. h., wenn auch die letzten Spuren von Verunreinigungen aus den zu untersuchenden Stoffen entfernt seien, doch fügt auch er ausdrücklich hinzu, dass die beiden Methoden theoretisch ihrem Wesen nach wohl unterschieden sind.[2])

Regnault hat jedoch seine Versuche über die Identität beider Methoden nicht bei sehr tiefen Drucken, bei denen die Differenzen nach den vorliegenden Zahlen erst deutlich zu Tage treten müssten, vorgenommen. Dagegen weist er ausdrücklich darauf hin,[3]) dass während bei höheren Drucken die Temperatur der Flüssigkeit selbst sich von der im Dampfe gemessenen nicht unterscheidet, sich eine solche Differenz, die mit sinkendem Drucke wächst, bei niederen Drucken sehr wohl nachweisen lässt und dass dieselbe bei Wasser beim Drucke 160^{mm} und der Temperatur 42^{0} C. schon 0.7^{0} beträgt.

Da nun ausserdem Regnault bei unterschiedlichen Stoffen wie Chloroform, Benzol[4]) u. s. f., recht wesentliche Differenzen bei der Ausführung der Spannkraftsmessung nach den verschiedenen Methoden erhielt, so

---

[1]) Regnault, a. a. O., pag. 341.

[2]) Théoriquement, les deux méthodes présentent une différence essentielle, a. a. O., pag. 341.

[3]) Paris, Mém. Acad. Sci. Bd. 21, 1847, pag. 524.

[4]) Paris, Mém. Acad. Sci. Bd. 26, 1854, pag. 403 u. 416.

erscheint sein Zeugniss nicht in dem Maasse schwerwiegend, wie das sonst wohl der Fall sein müsste. Es lässt sich vielmehr seine Beobachtung, dass die Temperatur des flüssigen von der des dampfförmigen Wassers bei den gleichen niederen Drucken verschieden sei, auch im Sinne der gegentheiligen Anschauung verwerten.

Regnaults gewaltiger Aufwand an Scharfsinn und Arbeitskraft bei den hieher gehörigen Untersuchungen hat in den erlangten Resultaten offenbar ein Aequivalent nicht gefunden. Das führte dahin, dass seine Arbeiten einen eigentlichen Schlusstein bilden. Dieses Gebiet der Wissenschaft wird so gut wie aufgegeben. Aeusserst spärlich nur finden sich noch Arbeiten, die sich mit der Messung der Spannkräfte der Dämpfe beschäftigen. Neben einer älteren, mit der Regnault'schen ungefähr gleichzeitigen von Bendix,[1]) sind da zu nennen die Arbeiten von v. Babo[2]) und Wüllner,[3]) die besonders die Spannkräfte des Wassers über Salzlösungen behandeln und eine wenig

---

[1]) Bendix, Versuche die elastische Kraft des Quecksilberdampfes bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Breslau, Lucas, 1853.

[2]) v. Babo, Ueber die Spannkraft des über Salzlösungen befindlichen Wasserdampfes. Freiburg, Berichte. Bd. 1, 1858, pag. 18 u. 277.

[3]) Wüllner, 1. Ueber die Spannkraft des Dampfes von wässerigen Salzlösungen. Poggend. Annalen, Bd. 103, 1858, pag. 529. 2. Versuche über die Spannkraft des Dampfes aus Lösungen von Salzgemischen. Poggend. Annal., Bd. 105, 1859, pag. 85. 3. Versuche über die Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen wasserhaltiger Salze. Poggend. Annal., Bd. 110, 1860, pag. 564. 4. Ueber die Spannkraft des Dampfes von Flüssigkeitsgemischen. Poggend. Annal., Bd. 129, 1866, pag. 353. 5. Einige Beobachtungen über die Spannkraft des Dampfes einiger organischer Flüssigkeiten. Bonn, Sitz. Ber. Niederrhein. Gesell. 1866, pag. 66.

wichtige von Dittmar,[1]) bei welchen sämmtlich nur die statische Messungsmethode zur Anwendung kam.

Vor allem aber müssen wir der schon mehrfach genannten Arbeit von Landolt[2]) gedenken und einer ebenfalls recht eingehenden „Ueber Dampfspannung homologer Ester" von Otto Schumann.[3]) Herr Landolt hat ebenfalls nur statisch beobachtet, Herr Schumann statisch und dynamisch.

Auf die uns hier zumeist interessirende Frage ist jedoch keiner der genannten Forscher eingetreten.

Während Herr Landolt auf alle Einzelheiten seiner Versuche und Apparate genau eingeht, kann nur der Teil der Arbeit des Herrn Schumann, der sich auf die dynamische Methode bezieht, auf das gleiche Lob Anspruch erheben; der Teil, in dem die statische Methode auf wenigen Zeilen abgemacht wird, ist etwas stiefmütterlich behandelt, so ist aus den mitgeteilten Daten nicht wohl ersichtlich, wo nach der einen und wo nach der anderen Methode beobachtet wurde; so dass uns seine Arbeiten auch für ein nachträgliches Studium der Frage kein Material bieten.

Zum Schluss sei noch eine Arbeit von Konowalow erwähnt, der die Spannkräfte von Flüssigkeitsgemischen statisch untersuchte, eine Arbeit, die, wie später gezeigt werden wird, wenn auch Konowalow selbst die schwebende Frage nicht berührte, für die Erklärung der Differenzen von massgebender Wichtigkeit ist.

---

[1]) Dittmar, Ueber die Dampfspannung des ameisensauren Aethyls und des essigsauren Methyls. Liebig Annal. Supplbd. 6, 1868, pag. 363.

[2]) Landolt, Untersuchung über die Dampftension homologer Verbindungen. Liebig Annal. Supplbd. 6, 1868, pag. 129.

[3]) Schumann, Ueber Dampfspannung homologer Ester. Wiedemann Annal., Bd. 12, 1881, pag. 40.

Die ganze Frage war also gewissermassen latent. Seit Regnault war sie nicht mehr berührt, bis sie durch das schon erwähnte Resultat eines Vergleiches der Zahlen Landolts mit den unsrigen, von neuem in den Vordergrund des Interesses getragen wurde.

Die endgültige Lösung erschien uns von vornherein nur auf einem Wege möglich: Neuprüfung sowohl der von Herrn Landolt als von uns aufgestellten Zahlen.

Das letzte geschah zuerst. Eine eingehende Prüfung unserer Zahlen ergab ihre vollkommene Berechtigung.[1]) Die auf die verschiedenste Weise immer von neuem geprüften Zahlen zeigten ein besseres Uebereinstimmen, als für solche Beobachtungen bisher je erreicht worden war.

Neben der Verifizirung der früher erhaltenen Zahlen konnte in einer weiteren Abhandlung,[2]) im Gegensatz zu allen bisherigen Untersuchungen, der experimentelle Nachweis erbracht werden, dass die aus Salzlösungen aufsteigenden Wasserdämpfe eine erheblich höhere Temperatur als 100° erreichen können und dass Theorie und Experiment darin vollkommen übereinstimmen, dass die Temperatur des aus siedenden Lösungen sich entwickelnden Dampfes ausser vom Luftdruck noch von der Temperatur der Lösungen, aus welchen er sich entwickelt, direkt abhängt.

Dieser Beweis war für die vertretene Auffassung von ganz besonderer Wichtigkeit, da aus ihm heraus sich eine Differenz beider Methoden sehr wohl erklären liess. Es war nur nöthig mit Tomlinson zu definiren: „Eine Flüssigkeit, welche ihren Siedepunkt ganz oder beinahe erreicht hat, ist eine über-

---

[1]) Basel, Verhandl. Bd. 8, 1887, pag. 363.

[2]) Basel, Verhandl. Bd. 8, 1887, pag. 418.

sättigte Lösung ihres eignen Dampfes"[1]) und dazu die Magnus'schen Ansichten[2]) zu halten, um eine etwaige Differenz, welche die Folge der Einwirkung der Cohäsion sein müsste, fast vorauszusehen.

Da die Zahlen des Herrn Landolt vordem mehrfach direkt geprüft oder zu Rechnungszwecken verwendet worden waren, wie von Winkelmann,[3]) Schumann,[4]) Konowalow[5]) u. a. m., ohne zu erheblichen Bemängelungen Veranlassung gegeben zu haben, so ging aus der ersten Prüfung der dynamisch erhaltenen Zahlen die Ansicht von der grundsätzlichen Verschiedenheit der Resultate beider Methoden durchaus gekräftigt hervor, und das um so mehr, als eine Anzahl von Veröffentlichungen der Herren Ramsay und Young[6]) und des Herrn Richardson,[7]) die für den wirklichen Entscheid der Frage ohne irgend welchen Belang, bei der ausgesprochenen Absicht, die „Wertlosigkeit" unserer dynamisch erhaltenen Zahlen nachzuweisen, gerade das Gegentheil, nämlich vollkommene Bestätigung derselben erreichten, wie das aus der nachfolgende Tabelle 4 ersichtlich:

---

[1]) Roy. Soc. Proc. Bd. 17, 1869, pag. 242.

[2]) Poggend. Annal. Bd. 61, 1844, pag. 249.

[3]) Winkelmann, Wiedemann Annal., Bd. 1, 1877, pag. 436.

[4]) Schumann, Ebenda, Bd. 12, 1881, pag. 63.

[5]) Konowalow, Ebenda, Bd. 14, 1881, pag. 44.

[6]) Ramsay und Young, Deutsch. Chem. Gesellsch. Ber., Bd. 18, 1885, pag. 2855. Bd. 19, 1886, pag. 69 u. 2107. Bd. 20, 1887, pag. 67. Diese sonst zweifellos als wichtigste anzusehenden Arbeiten konnten nicht ernst genommen werden wegen der Eigentümlichkeit der Herren Verfasser, stets gegen Zahlen, die mit den ihren völlig übereinstimmten, anzurennen und dieselben wiederholt „wertlos" zu nennen. Dieses Vorgehen, mit dem sie ihre eignen Zahlen discreditirten, konnte naturgemäss auch ein Vertrauen in ihre sonstigen Behauptungen nicht aufkommen lassen.

[7]) Richardson, On the determination of vapour pressures of organic alcohols and acids. Inaugural. Dissertation. Bristol, 1886.

Tabelle 4.[1])

Druck in mm.	Propionsäure.		Isobuttersäure.		Normalbuttersäure.		Isovaleriansäure.	
	Dynamische Methode.		Dynamische Methode.		Dynamische Methode.		Dynamische Methode.	
	Kahlbaum.	Ramsay.	Kahlbaum.	Ramsay.	Kahlbaum.	Ramsay.	Kahlbaum.	Ramsay.
	Temp. °C.	Temp. °C.	Temp. °C.	Temp. °C.	Temp. °C.	Temp. °C.	Temp. °C.	Temp. °C.
5	—	27.8	—	43.7	—	49.5	—	62.5
10	—	40.9	55.8	54.8	63.6	60.2	71.8	72.4
15	—	48.4	60.8	61.5	68.7	69.0	78.5	79.6
20	55.4	53.8	65.4	65.7	73.0	73.9	83.7	85.1
25	59.0	58.1	69.8	70.8	76.9	78.0	88.4	89.5
30	62.8	61.5	73.8	74.3	80.5	81.6	91.6	93.2
35	65.7	64.6	76.9	77.0	83.2	84.8	94.6	96.1
40	68.0	67.4	79.0	80.0	85.9	87.6	97.0	98.6
45	70.0	69.6	81.4	82.3	87.8	90.1	99.8	100.9
50	71.6	71.7	83.0	84.4	90.3	92.3	100.7	103.0

[1]) Die Zahlen für Ameisensäure sind wie in der Veröffentlichung Deutsch. Chem. Gesellsch. Ber., Bd. 19, 1886, pag. 2863, auch hier wieder nicht aufgenommen worden, weil die für diese Säure erhaltenen Resultate nicht mit genügender Sicherheit erhalten werden konnten, wie das bereits in der aller ersten Veröffentlichung (dieselben Berichte Band 16, 1883, pag. 2583) ausdrücklich hervorgehoben wurde.

Die Zahlen zeigen eine Uebereinstimmung, wie sie gar nicht besser erwartet werden konnte; für die Frage selbst bringen sie jedoch keine Lösung. Sie bestätigen die früher gemachten Beobachtungen und konnten **nur** in diesem Sinne verwendet werden, ebenso wie ein Vergleich der von Herrn Landolt einerseits und Herren Ramsay und Young andrerseits nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Zahlen für Essigsäure, deren Abweichung genau in die Bewegung der früher beobachteten Differenzen hineinpasste, nur in diesem Sinne hätte verwendet werden können, wie die folgenden Zahlen lehren:

Tabelle 5.

Essigsäure.

Druck in mm.	Dynamische Methode. Ramsay. Temp. °C.	Statische Methode. Landolt. Temp. °C.
5	5.0	—
10	17.2	6.0
15	24.8	14.8
20	30.1	21.3
25	34.2	26.5
30	37.4	30.8
35	40.3	34.5
40	43.0	37.7
45	45.5	40.6
50	47.9	43.2

Nachdem die Frage so in Fluss gerathen war, hat sich Herr Schumann[1]) mit derselben noch im besonderem beschäftigt.

[1]) Deutsch. Chem. Gesellsch. Berl., Bd. 18, 1885, pag. 2085.

In einem eigens hiezu konstruirten Apparat ermittelte Hr. Schumann sowohl die Tension als auch den Siedepunkt der normalen Buttersäure. Der Apparat bestand im wesentlichen aus einem Barometerrohr, an dem ein Kolben seitlich angeschmolzen war. Nachdem Hr. Schumann das Barometerrohr mit Quecksilber gefüllt, brachte er luftfreie Buttersäure in den Apparat und mass die Erniedrigung, welche das Quecksilber bei der betreffenden Temperatur erfahren hatte. Darauf erhitzte er die Buttersäure in dem Kolben und beobachtete die Siedetemperatur bei dem betreffenden Druck. Als Tension ergab sich bei 15,8° C. ein Druck von 6,5 mm. Herr Landolt hatte bei 15° C. eine Tension von 6,2 mm. gefunden. Der Siedepunkt wurde bei 36 mm. Druck mit 84° C. beobachtet, während unsere frühern dynamischen Bestimmungen für den gleichen Druck, den Kochpunkt zu 83,7° C. ergeben hatten. Auch diese Zahlen zeigen also eine Uebereinstimmung wie sie besser nicht hätte erwartet werden können; desshalb schliesst denn Hr. Schumann: dass in der That zum Sieden eine höhere Temperatur erforderlich ist, als diejenige sein würde, welche dem Drucke des auf der Flüssigkeit ruhenden, gesättigten Dampfes entspricht. Der Dampf tritt desshalb überhitzt aus der Flüssigkeit aus, kann sich dann nicht so schnell verdichten, als dem herrschenden Druck entspricht und bleibt desshalb eine Zeit lang überhitzt, bis er allmälich mit der Entfernung vom Siedegefäss durch Wärmeverlust in den gewöhnlichen Zustand übergeht. Es muss mithin die Temperatur des Dampfes mit der Entfernung vom Siedegefäss abnehmen, trotzdem sein Druck keine Aenderung erleidet[1]).

So war die Sachlage als zur Inangriffnahme der nun vollendet vorliegenden Arbeit geschritten wurde.

---

[1]) Schumann, a. a. O. pag. 2087.

Als Ergebniss sowohl der historischen Studien, als auch der experimentellen Neuprüfung durch eigene Untersuchungen, wie durch solche anderer Forscher, ist demnach Folgendes festzuhalten:

Es erscheint nicht unwahrscheinlich und ist theoretisch unschwer zu begründen, dass die Resultate der Dampfspannkraftsmessung auf dynamischem und auf statischem Wege übereinstimmende Zahlen **nicht** ergeben.

Dies und nichts anderes konnte das Resultat sein,[1]) und auch nur diese Anschauung konnte bei der An-die-Handnahme der Arbeit massgebend sein.

Wie aber konnte die Frage entgültig gelöst werden? Das konnte nur auf folgendem Wege geschehen:

Erstens mussten für solche Stoffe, deren Spannkräfte mit genügender Genauigkeit statisch bestimmt waren, die Kochpunkte bei niederen Drucken festgelegt werden.

Zweitens mussten die gleichen Stoffe, die Herr Landolt statisch untersucht hatte, die gesättigten fetten Säuren C_1 bis C_5, in ganz der gleichen Weise ebenfalls statisch auf ihre Spannkraft hin noch einmal geprüft werden. —

Damit war der Plan der Arbeit fest vorgezeichnet.

Zeigte es sich, dass beide Methoden übereinstimmende Resultate nicht gaben, so war die Grösse der

[1]) Wenn es also in einem jüngst erschienenen Lehrbuch (vgl. Kraft, Anorganische Chemie, Leipzig und Wien. Deuticke, 1891, pag. 28) heisst: „Die Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit unter einem gegebenem Druck oder die Messung der Spannkraft ihrer Dämpfe für eine gegebene Temperatur führen, wie man seit geraumer Zeit weiss, zu vollkommen übereinstimmenden Resultaten," so ist das nur ein Zeichen mangelnder historischer Kenntnisse, für die sich allerdings, da Herr H. Kopp diese Frage nicht behandelt, (vgl. Kraft a. a. O., pag. 3) der gelehrte Herr Verfasser vorher Indulgenz ausbedungen hat.

Differenz und ihre Beziehungen zu Druck, Temperatur und chemischer Zusammensetzung festzustellen, und der Möglichkeit in ihr ein Mass für die Grösse der Cohäsion zu finden, nachzugehen.

Bestätigte sich dagegen die vorausgesetzte Divergenz der Resultate beider Methoden nicht, so musste der Grund, das Warum der konstatirten Differenz bei den fetten Säuren und die Erklärung für den eigentümlichen in zwiefacher Beziehung regelmässigen Gang derselben, was bisher im Ernste noch von keiner Seite versucht war, gegeben werden.

Da für homogene Flüssigkeiten in diesem Falle die einfache dynamische Methode die ausserordentlich umständliche und schwierige statische zu ersetzen im Stande wäre, müsste dann weiter versucht werden, letztere Methode in der Weise auszuarbeiten, dass sie auch für die Bestimmung der Kochpunkte von Lösungen und Gemengen sich eignete und würde als letztes Ziel zu erstreben sein, die Anwendung der dynamischen Methode noch über die mit Hülfe der Wasserluftpumpen zu erreichende Druckgrenze auszudehnen.

Nachdem die Entscheidung in dieser oder jener Weise gefallen, wird dann in eine Prüfung der Resultate auf ihre theoretische Bedeutung hin in besonderer Berücksichtigung der Siedegesetze einzutreten sein.

Aus diesem Standpunkte heraus ist die vorliegende Arbeit erwachsen, ob, wie weit und in welcher Richtung das ausgesteckte Ziel erreicht worden ist, mögen die folgenden Blätter lehren.

Kahlbaum.

Von all den früher vorgenommenen Bestimmungen konnten nur die für zwei Stoffe erhaltenen Resultate als durchaus einwandsfrei angesehen werden, weil einmal die Messungen von einer Reihe von Forschern mit grosser Sorgfalt ausgeführt sind, und übereinstimmende Resultate ergeben haben, und weil weiter beide Stoffe sich leicht und in grosser Menge chemisch rein beschaffen lassen. Diese beiden Körper sind **Wasser** und **Quecksilber.**

So mussten denn auch Wasser und Quecksilber diejenigen Stoffe sein, an denen zunächst das Verhalten beider Methoden geprüft werden konnte.

Wir beginnen zunächst mit dem

Wasser.

Um die Spannkräfte des Wassers nach der dynamischen Methode zu ermitteln, diente der in Tafel 1 gegebene Apparat. Das Princip, nach dem derselbe aufgebaut ist und functionirt ist so einfach, dass es nicht nötig erscheint darauf noch besonders einzutreten.

In den Hals des mit drei Tubuli versehenen, circa 5 Liter fassenden grossen Glaskolbens *A*, der durch den Brenner *b* erhitzt werden konnte, war das nach dem Prinzip des doppelten Dampfmantels konstruirte Siederohr *S S* gutschliessend eingepasst. Vom Siederohr führte das seitlich angeblasene engere Rohr *r* in den dem Schlangenkühler *KK* vorgelegten Vorstoss *V*. Dieser Vorstoss, der durch den einen Tubulus von *A* geleitet war, tauchte in seiner Verlängerung unter die Oberfläche des siedenden Wassers. Das die Dampftemperatur angebende Thermometer *t*" befand sich in dem inneren Siederohr,

dem durch zwei Oeffnungen bei *o* der Dampf zu und bei *o'* wieder abgeführt wurde. Durch den zweiten Tubulus tauchte das Thermometer *t'* bis in das Wasser, um die Temperatur desselben anzugeben. Das heftige Stossen zu vermeiden, das beim Kochen luftfreier Flüssigkeiten leicht stattfindet, wurde durch eine Capillare *cc*, die fast bis auf den Boden von *A* reichte, eine geringe Menge Luft in die Flüssigkeit eingeleitet. Um die Luftzufuhr genau regeln zu können, war der Capillare eine mit dem Hahn *h* versehene Regulirflasche *T* vorgelegt. Vom Schlangenkühler *K* führte ein doppelt gebogenes Rohr einmal zu einem System von Sprengel'schen Wasserluftpumpen, während ein weiteres Rohr zu dem Barometer *B*, das den Druck im Apparat angab, führte. Dasselbe auf Glas in mm. getheilt, war frei aufgehängt und tauchte in einen grösseren Cylinder mit Quecksilber. Zur Messung des Atmosphärendrucks diente ein Wild-Fuess'sches Stationsbarometer.

Ausgesaugt wurde der Apparat durch ein System von drei Wasserstrahlpumpen, die so angeordnet waren, dass alle drei Sauger an derselben Stelle mündeten, weil nur in diesem Falle der höchste Effekt erzielt werden kann. Da die Pumpen stets das Bestreben haben, bis zum Maximum ihrer Leistungsfähigkeit die Luft abzusaugen, so war, um den Druck verändern zu können, zwischen Pumpen und Apparat eine in der Tafel nicht angegebene zweite Regulirflasche eingeschaltet. Dieser Regulator bestand aus einer halb mit Wasser gefüllten, mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Flasche. Durch die eine Bohrung reichte ein spitz ausgezogenes Glasrohr in das Wasser, während durch die andere ein mit einem Hahn versehenes Rohr zu dem Apparat führte. War es nötig nur eine geringe Luftverdünnung zu erzeugen, so wurde durch den Regulator

Luft zu den Pumpen geleitet, deren Menge durch die Zahl der das Wasser durchstreichenden Luftblasen deutlich gemacht, mittelst des Hahnes leicht verändert werden konnte.[1])

Das zur Ablesung der Dampftemperatur dienende Thermometer t'' war von Geissler in Bonn bezogen, von 5°—50° C. reichend, auf Milchglas in 0,2° C. geteilt, so dass die Temperatur bis auf 0,1° C. genau geschätzt werden konnte. Die Temperatur des Wassers wurde an einem einfachen in $\frac{1}{1}$ ° C. geteilten Thermometer abgelesen.

Sollte ein Versuch angestellt werden, so wurden die Pumpen in Gang gesetzt, während gleichzeitig durch die Capillare *cc* eine geringe Menge Luft durchgeleitet wurde. Da die Pumpen eine recht beträchtliche Masse davon abzusaugen vermögen, so ist es für den im Inneren herrschenden Druck von geringer Bedeutung, ob mehr oder weniger Luft durch den Apparat streicht. Anders ist es mit den Temperaturangaben, diese werden, wenn viel Luft hindurchtritt und die kältere Luft die Thermometerkugel beständig umspült, nicht unwesentlich beeinflusst, so dass Schwankungen deutlich beobachtet werden können. Um diese Schwankungen nach Möglichkeit einzuschränken, wurde durch Regulirung des Hahnes *h* an der Trockenflasche *T* nur grad so viel Luft durch den Apparat geleitet, dass ein Stossen der Flüssigkeit nicht stattfand.[2])

---

[1]) Vergl. hierzu Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, pag. 57.

[2]) Ueber den Einfluss der Luft oder anderer durchgeleiteter Gase auf die Siedetemperatur vergl. Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, pag. 56, und diese Verhandlungen, Bd. 8, pag. 404.

Hatte sich das Barometer eingestellt, so wurde die Flamme des Brenners *b* entzündet und die Temperatur, sobald sie konstant war, an den Thermometern *t'* und *t''* abgelesen.

Die Genauigkeit der Ablesungen am Barometer *B* war für die beiden Quecksilberkuppen nicht die gleiche, an der oberen Kuppe konnte ohne Schwierigkeit bis auf 0,1 mm. genau geschätzt werden, während an der unteren, wegen der grösseren Oberfläche, nicht die gleiche Genauigkeit erreicht werden konnte.

Zur Berechnung des Druckes war an den Beobachtungen eine Correctur anzubringen, nämlich die Reduction der Quecksilbersäulen auf 0° C. Ebenso war für die thermometrischen Angaben eine Correctur nötig, die Reduction der abgelesenen Temperaturen des Quecksilberthermometers auf ein Normalthermometer. Zu dem Zweck wurde das die Dampftemperatur angebende Instrument seiner ganzen Länge nach mit einem auf der physikalischen Reichsanstalt in Berlin kontrollirten Normalthermometer verglichen. Die Temperaturangaben beziehen sich also auf das Gasthermometer in Berlin.[1])

Die Genauigkeit und Berechtigung so angestellter Temperaturen und Druckmessungen, wie sie in dem beschriebenen Apparat vorgenommen wurden, ist, wie schon oben bemerkt, von uns[2]) in unserer Arbeit über

---

[1]) In den „Prüfungs-Bescheinigungen" der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Abtheilung II, heisst es: „die auf das Gasthermometer bezogenen Prüfungsergebnisse" u. s. w., es darf wohl angenommen werden, dass darunter ein Wasserstoffthermometer verstanden ist, gemäss den Beschlüssen des internationalen Komites. (Comité international, Procès-Verbaux 1887, pag. 85.) Vergl. auch Bureau international, Travaux et Mémoires Bd. 7, 1890, pag. 125. Prototypes métriques.

[2]) Kahlbaum, diese Verhandlungen Bd. 8, 1887, pag. 363 u. f. f.

Dampftemperaturen bei vermindertem Druck auf das eingehendste geprüft worden und wird sich des weiteren noch aus dem Vergleich der erhaltenen Zahlen mit den von Regnault bestimmten ergeben.

Die Anwendung der kleinen Wasserluftpumpen gestattet eine Luftdruckverminderung der jeweiligen Tension des Wasserdampfes entsprechend, d. h. bis auf etwa 10 mm. In freundlicher Zuvorkommenheit gestattete Herr Prof. Hagenbach noch die Benutzung der vorzüglichen mechanischen Luftpumpeneinrichtungen der physikalischen Anstalt im Bernoullianum. Leider konnten trotzdem die Versuche nicht wesentlich ausgedehnt werden, da einmal die hohe Temperatur der umgebenden Luft nicht gestattete bei tieferen Drucken noch Messungen vorzunehmen, und weiter das, trotz Luftdurchleitens in diesem Apparat nicht mehr zu verhindernde, Stossen der Flüssigkeit ein genaues Ablesen der Siedepunkte hinderte.

In den folgenden Tabellen sollen zunächst die Resultate der directen Messungen mitgetheilt werden.

Tabelle 6.

Beobachtungsreihe a

Druck i. Apparat.	Bar. Fuess.	Zimmer-temperatur	T. aq.	T. Dampf	T. Barometer.
734,0mm	743,00mm	10,0° C.	12,5° C.	11,0° C.	10,5° C.
734,0	743,00	10,0	13,0	11,2	10,5
733,3	743,00	10,0	14,0	11,9	10,8
732,1	743,00	9,8	14,5	12,9	10,3
731,2	742,75	9,8	15,0	13,7	10,3
731,0	742,75	9,8	15,0	14,0	10,3
730,2	742,50	9,8	15,8	14,8	10,3
729,5	742,50	9,6	16,5	15,5	10,3
729,0	741,60	9,6	16,0	15,1	10,3
726,5	741,60	9,8	19,4	18,2	10,3
715,5	741,55	10,0	30,0	27,2	10,0
722,5	741,10	10,0	24,0	21,8	10,0

Beobachtungsreihe b.

Druck i. Apparat.	Bar. Fuess.	Zimmer-temperatur	T. aq.	T. Dampf	T. Barometer.
730,2mm	741,90mm	7,9° C.	17,0° C.	14,4° C.	8,8° C.
730,2	741,90	7,8	17,0	14,2	8,8
729,2	741,90	7,8	17,5	15,6	8,8
728,8	741,80	7,6	19,0	16,8	8,8
729,2	741,80	7,8	19,5	16,7	8,8
729,2	742,05	7,8	19,5	16,7	8,8
728,4	741,60	7,9	20,0	17,1	9,5
726,2	741,60	8,2	21,0	18,6	9,5
726,5	741,60	8,5	21,5	19,4	9,5
723,6	741,60	8,7	23,0	21,4	9,0
721,1	741,65	8,5	26,5	23,4	9,0
718,6	741,55	8,5	27,0	25,1	9,0
717,2	741,55	8,7	28,0	26,1	9,0
716,0	741,65	8,6	28,5	26,8	9,0
710,3	743,05	9,1	32,0	30,7	10,2
700,5	743,05	9,8	37,5	35,4	10,2
702,5	743,05	9,8	37,0	34,7	11,5
706,8	743,05	9,9	34,0	32,6	11,6
686,0	743,10	10,5	40,6	40,6	11,7

Beobachtungsreihe c.

Druck i. Apparat.	Bar. Fuess.	Zimmer-temperatur	T. aq.	T. Dampf	T. Barometer.
728,0mm	739,20mm	9,0° C.	17,0° C.	14,3° C.	9,5° C.
726,8	739,20	9,0	17,0	14,8	9.5
726,0	739,20	9,0	18,0	15,8	9,5
725,2	739,20	9,0	19,0	17,2	9,5
723,7	739,20	9,0	20,0	17,8	9,5
722,0	739,50	9,0	22,0	21,0	9,5
720,9	739,25	9,0	23,0	22,0	9,5
719,0	739,25	9,5	24,0	22,8	9,5
717,2	739,25	9,5	25,0	24,2	9,5

Druck i. Apparat.	Bar. Fuess.	Zimmer-temperatur	T. aq.	T. Dampf	T. Barometer.
715,7mm	739,30mm	9,5° C.	26,0° C.	25,3° C.	9,5° C.
714,7	740,50	10,0	28,0	26,6	11,0
714,7	739,20	10,0	27,5	26,2	11,0
713,7	739,20	11,0	28,0	26,6	11,0
711,7	739,20	11,0	29,5	28,4	11,1
707,5	739,20	11,0	31,0	30,2	11,3
707,3	739,20	11,0	33,5	30,4	11,5
705,5	739,20	11,0	33,0	31,5	11,8
703,0	739,20	11,0	33,2	32,5	12,0
701,6	739,20	11,0	34,0	33,2	12,5
701,4	739,20	12,0	34,5	33,5	11,5
698,6	739,20	12,8	36,0	34,5	11,5
693,2	739,00	13,0	37,0	36,3	12,0
689,3	739,00	13,3	39,0	37,8	12,0
684,3	739,00	13,5	40,2	39,7	12,0
677,2	739,00	13,5	42,5	42,0	12,0
677,7	739,00	13,5	42,9	41,9	12,0

Nachdem die oben erwähnten Correcturen des Druckes und der Temperaturmessungen auf 0° resp. auf das Berliner Gasnormal angebracht waren, wurden aus den Beobachtungen die folgenden Zahlen abgeleitet.

Tabelle 7.

Beobachtungsreihe a.

T. Dampf	T. aq.	Druck	T. Dampf	T. aq.	Druck
10,7° C.	12,5° C.	8,98mm	14,6° C.	15,8° C.	12,28mm
10,9	13,0	8,98	14,9	16,5	12,58
11,6	14,0	9,68	15,3	16,0	12,98
12,6	14,5	10,88	18,0	19,4	15,08
13,2	15,0	11,23	21,6	24,0	18,58
13,5	15,0	11,53	27,0	30,0	25,95
13,8	15,0	11,73			

Beobachtungsreihe b.

T. Dampf	T. aq.	Druck	T. Dampf	T. aq.	Druck
13,9° C.	17,0° C.	11,68 mm	23,2° C.	26,5° C.	20,50 mm
14,1	17,0	11,68	24,9	27,0	22,91
15,4	17,5	12,68	25,9	28,0	24,31
16,5	19,0	12,58	26,6	28,5	25,60
16,5	19,5	12,82	30,5	32,0	32,64
16,6	19,5	12,98	32,4	34,0	36,20
16,9	20,0	13,17	34,5	37,0	40,49
18,4	21,0	15,37	35,2	37,5	42,39
19,2	21,5	15,07	40,5	40,6	57,00
21,2	23,0	17,97			

Beobachtungsreihe c.

T. Dampf	T. aq.	Druck	T. Dampf	T. aq.	Druck
14,1° C.	17,0° C.	11,18 mm	30,0° C.	31,0° C.	31,64 mm
14,6	17,0	12,38	30,2	31,5	31,84
15,6	18,0	13,18	31,3	33,0	33,64
17,0	19,0	13,98	32,3	33,2	36,12
17,6	20,0	15,48	33,0	34,0	37,54
20,8	22,0	17,48	33,3	34,5	37,72
21,8	23,0	18,33	34,3	36,0	40,52
22,6	24,0	20,21	36,1	37,0	45,72
24,0	25,0	22,01	37,6	39,0	49,62
25,2	26,0	23,56	39,5	40,2	54,60
26,1	27,5	25,45	41,7	42,5	61,17
26,4	28,0	25,45	41,8	42,9	61,63
26,4	28,0	25,45			
28,2	29,5	27,45			

Um über die zu lösende Frage, nach der Uebereinstimmung oder Nichtübereinstimmung der Resultate der statischen oder dynamischen Methode der Spann-

kraftsmessung Aufschluss zu gewinnen, mussten die erhaltenen Zahlen mit den von Regnault aus seinen statischen Beobachtungen abgeleiteten, verglichen werden. Zu dem Ende wurden die gefundenen Werte in ein Coordinatensystem eingetragen, und durch die beobachteten Punkte eine Curve geschlagen, das Resultat dieser graphischen Interpolation zeigte die Siedecurve des Wassers. In dieser Zeichnung entsprach ein cm. einem mm. Druck und einem °C.

In der Tabelle 8 sind die Drucke von Grad zu Grad C., wie sie aus der Curve abgelesen wurden, mit Regnault's Zahlen verglichen. „T. Dampf" ist wiederum die Temperatur des Dampfes, „Druck" ist der von uns nach der dynamischen Methode beobachtete, „Druck n. Regn." ist der auf statischem Wege von Regnault bestimmte Druck, in der letzten Reihe sind die Differenzen angegeben.

In der Tabelle 9 sind die den Drucken entsprechenden Temperaturen von mm. zu mm. aufgeführt. Die erste Colonne giebt den Druck; „T. Dampf" ist die Temperatur des Dampfes, wie sie mittelst der dynamischen Methode, „T. n. Regn." wie sie nach der statischen Methode von Regnault beobachtet wurde. Die letzte Colonne giebt auch hier wiederum die abgeleiteten Differenzen.

Tabelle 8.

T. Dampf	Druck	Druck n. Regn.	Differenz.
10° C.	9,36mm	9,20mm	0,16mm
11	9,89	9,77	0,12
12	10,46	10,43	0,03
13	11,13	11,14	— 0,01
14	11,89	11,88	0,01
15	12,69	12,67	0,02
16	13,49	13,51	— 0,02

T. Dampf	Druck	Druck n. Regn.	Differenz.
17° C.	14,40mm	14,39mm	0,01mm
18	15,35	15,33	0,02
19	16,31	16,32	— 0,01
20	17,31	17,36	— 0,05
21	18,35	18,47	— 0,12
22	19,42	19,63	— 0,21
23	20,61	20,86	— 0,25
24	21,90	22,15	— 0,25
25	23,23	23,52	— 0,29
26	24,61	24,96	— 0,35
27	26,20	26,47	— 0,27
28	27,80	28,07	— 0,27
29	29,65	29,74	— 0,09
30	31,58	31,51	0,07
31	33,55	33,37	0,18
32	35,64	35,32	0,32
33	37,80	37,37	0,43
34	40,20	39,52	0,68
35	42,36	41,78	0,58
36	44,67	44,15	0,52
37	47,10	46,65	0,55
38	49,65	49,26	0,39
39	52,30	52,60	0,30
40	55,01	54,86	0,15
41	57,75	57,87	— 0,12
42	60,60	61,02	— 0,42

Die vorstehende Tabelle zeigt schon, dass die statische und dynamische Methode der Spannkraftsmessung für Wasserdampf durchaus gut übereinstimmende Resultate ergiebt. Die mittlere Differenz der nach beiden Methoden gemessenen Spannkräfte beträgt 0,3 mm., sie steigt im höchsten Falle auf 0,7 mm. und sinkt mit 0,01 mm. auf ihren geringsten Wert. Zur richtigen Schätzung dieser Grössen mag dienen, dass die mittlere

Differenz zwischen den von Magnus und Regnault für Wasser bestimmten Zahlen 0,04 beträgt.

Die Zahlen von Regnault wurden den „Physikalisch-chemischen Tabellen" von Landolt und Börnstein resp. den „Melting and Boiling Point Tables" von Carnelley entnommen, die mm. sind auf Hundertstel abgerundet.

Tabelle 9.

Druck	T. Dampf	T. nach Regn.	Differenz.
10 mm	11,2° C.	11,40° C.	— 0,2° C.
11	12,8	12,86	— 0,06
12	14,15	14,15	0,00
13	15,41	15,41	0,00
14	16,55	16,55	0,00
15	17,71	17,71	0,00
16	18,68	18,68	0,00
17	19,69	19,70	— 0,01
18	20,66	20,60	0,06
19	21,61	21,49	0,12
20	22,49	22,30	0,19
21	23,30	23,10	0,20
22	24,10	23,89	0,21
23	24,85	24,63	0,22
24	25,57	25,36	0,21
25	26,23	26,07	0,16
26	26,87	26,72	0,15
27	27,48	27,35	0,13
28	28,06	27,96	0,10
29	28,62	28,53	0,09
30	29,18	29,10	0,08
31	29,30	29,30	0,00
32	30,23	30,23	0,00
33	30,72	30,72	0,00
34	31,21	31,30	— 0,09
35	31,69	31,81	— 0,12
36	32,27	32,34	— 0,07

Druck	T. Dampf	T. nach Regn.	Differenz.
37 mm	32,63° C.	32,84° C.	— 0,21° C.
38	33,09	33,30	— 0,21
39	33,54	33,70	— 0,16
40	33,98	34,21	— 0,23
41	34,42	34,65	— 0,23
42	34,85	35,10	— 0,25
43	35,30	35,51	— 0,21
44	35,71	35,93	— 0,22
45	36,13	36,34	— 0,21
46	36,55	36,73	— 0,18
47	36,96	37,10	— 0,14
48	37,35	37,50	— 0,15
49	37,75	37,89	— 0,14
50	38,13	38,30	— 0,17
51	38,50	38,69	— 0,19
52	38,89	39,00	— 0,11
53	39,26	39,39	— 0,13
54	39,62	39,72	— 0,10
55	40,00	40,08	— 0,08
56	40,38	40,40	— 0,02
57	40,73	40,73	0,00
58	41,10	41,10	0,00
59	41,43	41,38	0,05
60	41,80	41,67	0,13
61	42,14	41,99	0,15
62	42,50	42,29	0,21
63	42,81	42,58	0,23

Die gegebenen Zahlen zeigen also, wie das auch aus der Curventafel ersichtlich, eine recht gute Uebereinstimmung mit Regnault's Beobachtungen. Für die Frage, ob die statische Methode in **allen** Fällen übereinstimmende Resultate mit der dynamischen giebt, sind sie jedoch insofern noch nicht absolut beweisend, da, wie wir das aus den Zahlen von Landolt glaubten ableiten zu können, bei Stoffen mit niederem Siedepunkt die

Differenzen so wie so nur geringe seien; zeigt doch z. B. ein Vergleich der Ameisensäure mit dem Siedepunkt von ebenfalls 100° C., dass die Differenz der nach beiden Methoden bestimmten Zahlen im höchsten Falle 8° C. beträgt, während für Isovaleriansäure bei demselben Drucke die Differenz bis auf ± 70° wächst. Viel besser müsste also die Antwort auf die Frage zum Ausdruck gelangen bei einem Vergleich der nach den verschiedenen Methoden für das Quecksilber zu erhaltenden Zahlen.

Kahlbaum und Schmidt.

Quecksilber.

a. Der Apparat.

Es ist einleitend bemerkt worden, dass die Aufgabe vorlag, die Temperatur des unter einem bestimmten Drucke kochenden Quecksilbers zu messen. Hiervon ausgehend musste die Frage gestellt werden, wie ist es am sichersten zu erreichen, dass der Druck, unter dem das Quecksilber tatsächlich kocht, nun auch wirklich gemessen wird. Nach Massgabe früher von uns angestellter Versuche war auch die Antwort gegeben;[1]) wenn es gelingen konnte, das Quecksilber in der Vacuumkammer eines Barometers zum Kochen zu bringen, und dort auch die Temperatur der Dämpfe zu messen, so musste offenbar dieses Barometer selbst einwandlos den Druck,

---

[1]) Vergl. Kahlbaum, Deutsche chem. Gesellsch. Ber. Bd. 19, 1886, pag. 944, und diese Verhandlungen, Bd. 8, 1887. pag. 390.

unter dem das Quecksilber tatsächlich kochte, angeben. Sollte eine grössere Menge Quecksilber in der Vacuumkammer des Barometers gekocht werden, so musste das Barometer an seinem oberen Teil erweitert sein, was wiederum ein genaues Ablesen der Höhe erschweren musste. Diese einfache Ueberlegung führte dahin, dass die Vacuumkammer zu erweitern und an ihr ein seitliches Rohr abzubiegen war, welches, mit dem Barometer kommunicirend, in den gleichen Weitenverhältnissen wie dieses gehalten, eine genaue Ablesung mittelst des Kathetometers gestattete. Diese grundlegenden Gedanken führten zur Ausführung des unten im einzelnen beschriebenen Apparates.

Die Frage zu lösen, bei welcher Temperatur das Quecksilber unter vermindertem Drucke koche, also eine dynamische Methode zur Messung anzuwenden, ist seit Regnault, dessen Beobachtungen genaue Resultate nicht ergaben, nie mehr versucht worden. Bevor also definitive Messungen gemacht werden konnten, mussten die ungefähren Bedingungen, unter welchen der Versuch verlief, festgestellt werden. Es ist darüber in der Dissertation des Herrn Schmidt eingehend berichtet worden,[1] wir können demnach hier davon absehen und wenden uns sogleich der Beschreibung des endgültig angenommenen Apparates zu. Das Princip, nach dem wir den Apparat haben herstellen lassen, ist in den oben angegebenen Grundgedanken zur Genüge gekennzeichnet. Im Einzelnen war dem auf Tafel 2 abgebildeten Apparat die folgende Anordnung gegeben.

In den Hals des circa 1 Liter fassenden Glaskolbens

[1]) Ueber die statische und dynamische Methode der Spannkraftmessung organischer und anorganischer Stoffe. Inaugural-Dissertation von G. C. Schmidt. Basel 1892. pag. 27 bis 32.

K, der dem U-förmig gebogenen Manometerrohr BA aufgeblasen war, war das nach dem Prinzip des doppelten Dampfmantels konstruirte Siederohr Sa-Si mittelst Glasschliffes Sch_3 eingepasst. Da es eine der zu lösenden Aufgaben war, das Quecksilber in möglichst weit getriebonem Vacuum zum Kochen zu bringen, so lag es nahe den Versuch zu machen, den ganzen Apparat zu einem Stück Glas zusammen zu blasen. Dieser Aufgabe stellten sich jedoch Grösse und Complicirtheit des Apparats entgegen. Es konnte desshalb nicht in allen Fällen, wie das schon aus dem Gesagten ersichtlich, Umgang von Schliffstellen genommen werden. Solche finden sich drei, einmal für die beiden Thermometer T *fl.* und T Dampf die Schliffstellen Sch_1 und Sch_3, und dann für das eben erwähnte Siederohr Sa-Si die Schliffstelle Sch_2. Alle diese Schliffe waren durch Herrn K. Kramer in Freiburg i/B. ausserordentlich sorgfältig ausgeführt. Zudem waren dieselben so konstruirt, dass in bekannter Weise Quecksilber als Sperrflüssigkeit an den Einsatzstellen verwandt werden konnte. Es gelang denn auch auf diese Weise, ohne Anwendung von Fett vollkommene Dichtungen herzustellen.

Das Rohr, an dem die Druckmessungen vorgenommen wurden, zweigte sich bei E vom Barometer ab um bei m wieder in den Kolben K zu münden. Vom Siederohr führte das seitlich angeblasene Rohr R in die Vorlage V, in die das überdestillirte Quecksilber floss. Das die Dampftemperatur anzeigende Thermometer T Dampf war an dem mit einem Haken versehenen Glasstöpsel H, der auch wie schon bemerkt mittelst Quecksilberverschluss gedichtet war, so aufgehängt, dass die Thermometerkugel möglichst in der Mitte des doppelten Dampfmantels sich befand, während die Skala durch die einfache Wandung des Siederohrs abgelesen werden konnte. Dem

inneren Siederohr *Si* wurde durch zwei Oeffnungen bei *o* der Dampf zu und bei *o'* wieder abgeführt. Durch den Glasschliff Sch_1 tauchte das Thermometer *Tfl* bis in das kochende Quecksilber, die Temperatur desselben anzugeben. Um etwaigen kleinen Druckschwankungen vorzubeugen war zwischen Vorlage und Barometer *B P* eine grosse Woulff'sche Flasche *T* als Regulator eingeschaltet.

Bei den Vorversuchen hatte es sich herausgestellt, dass die Messungen der Höhe des Quecksilbers in den Barometern nicht mit dem gewünschten Grad von Genauigkeit ausgeführt werden konnten, weil die Barometer nicht genau senkrecht standen. Diese Schwierigkeit wurde beiseitigt, und zwar durchaus, dadurch, dass sowohl das Barometer *B P* oben an seinen horizontalen Armen, als auch der ganze Apparat *B A K* an einer mittelst einer Metallschelle um Sch_2 gelegten Achse *A A* freischwebend aufgehängt war. Um nicht genötigt zu sein, sobald viel Quecksilber übergegangen war, den Apparat ganz auseinander zu nehmen, trug die Vorlage *V* unten den spitz ausgezogenen Fortsatz *v*, durch den das überdestillirte Quecksilber leicht abgelassen werden konnte; nachgefüllt wurde Quecksilber durch den kürzeren offenen Schenkel von *B A*. Im Ganzen wurden 180—190 Kilogramm Quecksilber überdestillirt.

Um das Quecksilber in der Kugel *K* zu erhitzen, wurde ein ringförmiger Brenner *r r* bis dicht unter *K* geschoben. Vor Abkühlung wurde sowohl *K*, als auch der untere Teil des Siederohrs *Sa* durch Umwickeln mit Asbest, der bei *E* abzweigende Teil von *B A* dagegen vor der Einwirkung strahlender Wärme vom Brenner sowohl, als von der heissen Kugel *K* durch mehrere Asbestschirme geschützt. Um die Temperatur des Quecksilbers in den verschiedenen Höhen von *B A*

und die des Barometers BP zu messen, waren eine Reihe Thermometer T_1, T_2, T_3, T_4 angebracht, deren Lage die Zeichnung angibt. Die Thermometer waren durch Schnurspulen fest mit dem Glase verbunden, so dass die so eingehüllten Thermometer die Temperatur des Quecksilbers in den Barometern angaben. Wie weit das tatsächlich der Fall, darauf wird noch später zurückgekommen werden.

Zur Messung der Dampftemperaturen wurden teils Thermometer von K. Kramer in Freiburg, teils sogenannte Thermometer nach Anschütz, auf Milchglasskala in 0,2° C. geteilt, benutzt, dieselben wurden auf der physikalischen Reichsanstalt in Berlin verglichen, so dass die Temperaturangaben sich auf das Berliner Gasthermometer beziehen. [1])

Das die Temperatur der kochenden Flüssigkeit anzeigende, auf Milchglasskala in 0,5° C. geteilte Thermometer war ebenfalls von K. Kramer in Freiburg i/B. hergestellt. Der Atmosphärendruck wurde wiederum mit dem Wild-Fuess'schen Stationsbarometer gemessen.[2]) Zum Ablesen der Barometerstände wurde ein vortrefflich gearbeitetes Kathetometer aus der Werkstatt der „Société

---

[1]) Ob das Bestreben absolut genaue Temperaturangaben zu erzielen, auch dann, wenn die Messungen mit den von der Abteilung II der physikalisch - technischen Reichsanstalt kontrollirten Thermometern selbst vorgenommen wurden, wirklich erreicht worden ist, muss leider zweifelhaft bleiben. Wir bedauern es ausserordentlich lebhaft, können aber nicht umhin bemerken zu müssen, dass die Abteilung II des genannten Institutes bei der Prüfung von Thermometern nicht immer mit der für solche Arbeiten durchaus und unbedingt nötigen Sorgfalt zu Werke geht. **Kahlbaum.**

[2]) Angaben wie Skala des Wild-Fuess'schen Barometers wurden zu wiederholten Malen mit anderen Instrumenten verglichen und stets ausreichend richtig befunden.

genevoise pour la construction d'instruments de physique" in Genf benutzt, das eine Genauigkeit der Messung von 0,02 mm. zuliess. Um jegliche, durch Bewegung des Beobachters hervorgerufene Schwankung zu vermeiden, war dasselbe mittelst Eisenkonstruction an der Decke des Zimmers frei aufgehängt, so dass dasselbe vom Fussboden vollständig isolirt war.

Kahlbaum.

b. **Die Beobachtungen.**

Nachdem $B\,P$ und $B\,A$ mit Quecksilber gefüllt und der Apparat möglichst luftleer gepumpt war, wurde mittelst des Rundbrenners *r r* das Quecksilber in der Kugel erhitzt. Das Quecksilber destillirte teils in das Manometerrohr $B\,A$ zurück durch das seitliche Rohr $A\,E$, teils in die Vorlage V über. Bei der sehr grossen Volumänderung, die beim Uebergang des flüssigen Quecksilbers in dampfförmiges stattfindet, war zu erwarten, dass bei starker Destillation Reibungen und Stauungen des Dampfes an einzelnen Stellen des Apparats, besonders sowohl bei den Oeffnungen *o* des Siederohrs, als auch am Verbindungsrohr R, eintreten würden, die den auf dem Barometer $B\,A$ lastenden Druck beeinflussen mussten. Da aber stets an dem Barometer $B\,A$ genau der Druck gemessen wurde, unter dem das Quecksilber tatsächlich kochte, so war es, so lange Temperatur und Druck konstant blieb, für die zu erhaltenden Resultate gleichgiltig, ob der Druck durch Stauungen und Reibungen vergrössert wurde, oder ob allein Luft und Dampf denselben verursachten.

Die durch Reibung und Stauung verursachte Erhöhung des Druckes musste sich je heftiger das Quecksilber kochte, desto deutlicher geltend machen, konnte

jedoch auf den Stand von BP Einfluss nicht haben. Es war damit ein Regulativ für die Stärke der Erhitzung gegeben und wurde danach gestrebt die Differenz zwischen den Angaben beider Barometer stets möglichst gering zu gestalten.

Die Beobachtungen wurden in der Weise vorgenommen, dass, sobald die Temperatur des Quecksilberdampfes sich konstant zeigte, mindestens 3 Ablesungen der Höhe der Quecksilbersäule in BA vorgenommen wurden. Während dieser Zeit destillirte so wenig über, dass ein Fehler bei der Kathetometerablesung hierdurch nicht entstehen konnte. Nachdem der atmosphärische Druck durch drei Ablesungen bestimmt war, wurde die Höhe der Quecksilbersäule in BP gemessen und darauf wieder der atmosphärische Druck abgelesen, hatte derselbe sich geändert, so wurde das arithmetische Mittel aus den Beobachtungen der Berechnung des Druckes im Apparat zu Grunde gelegt. Nachdem darauf noch T_1, T_2, T_3, T_4 und die Temperatur des Quecksilbers des Stationsbarometers bestimmt worden war, wurde nochmals die Temperatur des kochenden Quecksilbers und die des Dampfes abgelesen. Trotzdem diese ganze Reihe von Ablesungen mindestens 45—50 Minuten in Anspruch nahm, blieb die Temperatur des Quecksilberdampfes doch in fast allen Fällen ganz konstant. Stieg oder fiel sie während dieser Zeit, so betrug die Differenz zwischen der ersten und letzten Ablesung selten mehr als 0,2° C. Als Siedepunkt wurde in diesen Ausnahmsfällen das arithmetische Mittel aus allen Beobachtungen genommen.

Die folgende Tabelle giebt die direct beobachteten Zahlen wieder.

T_1, T_2, T_3, T_4 sind die Temperaturen der Thermometer T_1, T_2, T_3, T_4. „T Fuess" ist die Temperatur des Quecksilbers im Wild-Fuess'schen Stationsbarometer;

„Barometer Fuess“ giebt den an demselben abgelesenen Luftdruck an. Unter BP und BA stehen die kathetometrischen Messungen, wie sie an den oberen und unteren Quecksilberkuppen direct gemacht wurden. „T Dampf“ giebt die im Quecksilberdampf, „T Flüssigk.“ die im Quecksilber selbst gemessenen Temperaturen an.

Es mögen nun in Tabelle 10 die Beobachtungen selbst folgen.

Tabelle 10.

T_1	T_2	T_3	T_4	T Fuess	Barometer Fuess	B P oben	B P unten	B A oben	B A unten	T Dampf	T Flüssigk.
19°C.	20°C.	26°C.	34°C.	20°C.	739,90mm	896,36mm	157,68mm	908,72mm	169,38mm	117,4°C.	141,5°C.
19	20	26	34	20	729,85	924,84	195,58	920,62	191,84	122,6	146,0
						924,82	195,56	920,64	191,84	122,7	
						924,85	195,60	920,74	191,88	122,6	
18	17	23	30	19	735,15	807,00	72,10	759,36	25,52	123,6	146,5
								759,00	25,42	124,2	
								758,98	24,68	124,1	
								758,60	24,60	123,8	
								758,64	24,66		
								758,64	24,60		
								758,60	24,57		
19	18	24	30	20	729,75	793,62	64,72	767,82	40,08	128,4	150,0
						793,64	64,66	767,84	40,10	128,8	
						793,66	64,66	767,86	40,10	128,4	
19	18	25	33	20	731,00	794,50	65,08	771,42	41,92	132,0	151,5
						794,60	65,04	771,42	41,98	132,1	
						794,52	65,00	771,42	41,86	132,0	
19	21	26	35	22	729,50	924,04	196,08	918,70	190,86	133,0	148,0
						924,00	196,10	918,70	190,88		
						924,00	196,08	918,80	190,86		
19	19	25	43	20	733,00	795,94	63,82	762,50	31,38	136,6	152,0
						795,94	64,42	762,34	31,50		
						795,58	64,30	762,40	31,30		
						795,60	64,50	762,40	31,16		

Tabelle 10 (Fortsetzung).

T_1	T_2	T_3	T_4	T Fuess	Barometer Fuess	B P oben	B P unten	B A oben	B A unten	T Dampf	T Flüssigk.
19°C.	18°C.	24°C.	35°C.	20°C.	726,15 mm	925,38 mm	200,18 mm	914,20 mm	190,56 mm	138,2°C.	152,5°C.
						925,44	200,26	914,22	190,52	138,1	
						925,40	200,20	914,18	190,62		
21	21	27	35	22	730,10	922,06	194,12	917,52	189,50	139,6	151,5
						922,10	194,14	917,48	189,50	139,8	
						922,12	194,10	917,48	189,49		
21	21	26	35	21	730.00	922,86	195,04	918,14	189,82	144,2	152,5
						922,88	195,08	918,10	189,80	144,4	
						922,88	195,10	918,10	189,80		
19	17	26	34	20	726,75	924,64	200,26	911,36	187,38	142,9	155,0
						924,70	200,26	911,38	187,30	143,0	
						924,72	200,32	911,34	187,30	143,0	
19	18	24	35	20	726,00	924,58	200,54	916,22	192,80	145,0	160
						924.60	200,46	916,16	192,86	145,2	
						924.68	200,50	916,20	192,84		
19	17	26	35	20	727,15	924,54	200,30	909,84	185,54	146,6	156,5
						924 52	200,36	909,84	185,56	146,1	
						924,52	200,36	909,84	185,50	146,1	
18	18	24	30	17,5	735,05	891,54	159,60	918,04	186,70	147,0	153,5
						891,68	159,64	918,00	186,82		
						891,60	159,64	918,00	186,84		
19	21	27	36	20	727,50	924,38	200,18	908,74	184,00	150,1	158,5
						924,44	200,26	908,64	184,00		
						924,40	200,20	908,70	184,00		

19	18,5	25	30	17,5	735,40	891,50	159,48	918,46	186,00	152,2	157,5
						891,54	159,48	918,34	186,08		
						891,46	159,42	918,30	185,92		
18	18	25	32	18	743,55	894,92	155,64	918,06	178,40	159,2	165,0
					743,50	894,98	155,66	918,10	178,46		
						894,96	155,64	918,10	178,50		
18	19	25	31	19	743,50	894,72	155,80	916,84	177,42	161,5	167,0
						894,68	155,92	916,74	177,36		
						894,72	155,86	916,84	177,36		
19	19	25	31	19	743,50	894,70	155,92	917,24	178,08	163,0	168,5
						894,70	155,98	917,22	178,00		
						894,60	156,06	917,20	177,94		
19	19	26	42	19	743,50	894,38	156,28	915,94	177,12	165,3	168,5
					743,55	894,32	156,26	915,90	177,08		
						894,32	156,24	915,92	176,98		
19	19	26	35	19	743,90	894,01	156,22	915,00	176,68	169,0	174,0
						893,94	156,26	914,98	176,68		
						893,96	156,28	914,90	176,78		
19	19	26	35	19	743,65	894,70	157,10	912,60	176,08	173,3	179,0
						894,68	156,92	912,58	176,28		
						894,66	157,10	912,58	176,10		
19	18	25	37	20	744,65	893,54	156,70	909,74	172,76	175,4	180,0
						893,48	156,78	909,72	172,74		
						893,54	156,76	909,62	172,66		
19	19	27	39	20	743,95	893,00	157,20	897,78	161,26	176,4	178,5
						893,08	157,24	897,74	161,36		
						893,08	157,24	897,70	161,40		

Tabelle 10 (Fortsetzung).

T_1	T_2	T_3	T_4	T Fuess	Barometer Fuess	B P oben	B P unten	B A oben	B A unten	T Dampf	T Flüssigk.
18°C.	19°C.	27°C.	39°C.	20C.°	745,50 mm	893.42 mm	156,42 mm	908,48 mm	170.88 mm	177,0°C.	181,0°C.
						893,38	156,40	908,44	170,80		
						893,36	156,36	908.36	170,80		
19	20	29	40	20	743,55	892,42	157,26	896,82	160,64	177,0	179,0
						892,48	157,20	896,78	160,74	177,1	
						892,46	157,18	896,88	160.66		
19	20	28	36	20	744,55	893,52	156,68	905,62	169,48	180,0	186,0
						893 44	156,74	905,64	169.52	179,6	
						893,48	156,68	905,54	169,48	179,6	
20	20	30	41	20	742,75	891,90	158,54	896,18	162,42	181,0	183,0
						891,88	158,58	896,20	162,34		
						891,80	158,58	896,20	162 40		
20	20	32	46,1	20	742,75	891,70	158,64	896,40	162,42	181,8	184,0
						891,74	158,66	896,42	162,40		
						891,70	158,60	896,32	162,36		
20	20	27	39	18,5	742,65	894,38	162,12	891,78	159,20	183,0	185,0
						894,30	162,00	891,82	159,14		
						894,32	162,00	891,80	159,10		
19	20	27	39	19,5	742,40	892,94	162,12	891,44	160,02	186,0	188,5
						892,96	162,20	891,44	160,12		
						892,96	162,24	891,44	160,00		
18	20	30	39	19,5	742,30	890,60	160,66			188,0	190,0
						890,60	160,70				
						890,60	160,70				

19	20	28	36	20	741,50	889,82	161,80	883,66	155,28	191,2	193,0
						889,80	161,70	883,72	155,26		
						889,82	161,70	883,66	155,20		
19	20	30	39	20	741,20	888,44	161,88	883,86	156,20	193,2	196,0
						888,50	161,90	883,90	156,12		
						888,56	161,82	883,80	156,10		
18	17	27	34	18 5	741,50	887,96	161,80			194,8	198,5
						887,96	161,88				
						888,02	161,74				
18	18	28	38	19	741,65	888,10	163,02	889,20	163,80	196,8	199,5
						888,04	162,98	8-9,30	163,72		
						8-8,04	162,98	889,22	163 82		
18	18,5	29	39	19,5	741,65	887,54	163,54	886,16	161,48	199,3	202,0
						887,60	163,44	886,06	161,48		
						887,54	163,50	886,00	161,50		
18	19,5	29	39	19,5	742,00	886,80	164,28	880,00	156,66	201,8	204,0
						886,86	164,40	880,00	156,60		
						886,72	164,36	880,06	156 74		
18	19	28	37	19,5	743,60	885,50	162,88	887,36	164,34	204,8	207,0
						885,32	163,00	887,36	164,42		
						885,30	162,88	887,28	164,36		
19	20	30	40	21	742,75	884,42	163,86	923,12	201,48	206,0	209,0
						884,40	163,84	923,12	201,50		
						884,50	163,82	923,20	201,46		
20	21	30	41	21	744,10	884,44	164,50	921,44	200,20	209,0	211,5
						884,50	164,56	921,48	200,18		
						884,50	164,56	921,54	200,08		

Tabelle 10 (Fortsetzung).

T^1	T^2	T^3	T^4	T Fuess	Barometer Fuess	B P oben	B P unten	B A oben	B A unten	T Dampf	T Flüssigk.
20°C.	22°C.	32°C.	46,1°C.	21°C.	744,00 mm	884,46 mm	166,10 mm	924,42 mm	205,00 mm	210,7°C.	211,5°C.
						884,20	166,10	924,42	204,90		
						884,20	166,14	924,38	204,90		
21	22	32	44	22	744,75	882,52	166,86	924,38	207,88	214,4	216,0
						882,42	166,96	924,32	207,90		
						882,44	167,00	924,40	207,80		
22	23	33	45	24	743,00	880,80	169,22	922,46	209,96	217,0	219,5
						880,72	169,22	922,56	209,84		
						880,80	169,32	922,48	209,78		
22	23	33	45	24	742,65	879,32	171,54	924,28	215,48	220,2	223,0
						879,28	171,48	924,38	215,44		
						879,28	171,48	924,36	215,50		

Die vorstehenden Beobachtungen wurden von Herrn G. C. Schmidt ausgeführt und trägt derselbe die Verantwortung dafür. Dass dieselben nicht den erwünschten und erreichbaren Grad von Vollkommenheit zeigen, wie eine solche bei dem für solche Bestimmungen besonders geeigneten Material, Quecksilber, und unter Anwendung so guter Instrumente möglich gewesen wäre, erklärt sich daraus, dass die Libelle des Kathetometer-Fernrohres, eine Erscheinung, die bei Libellen wie bekannt im Laufe der Zeit stets eintritt, nicht mehr mit genügender Empfindlichkeit functionirte. Dieser Umstand war dem Herrn Beobachter trotz der vielen Versuche entgangen. Wenn dennoch die Beobachtungen nicht verworfen wurden, so wird das dadurch entschuldigt, dass der Apparat als solcher nicht geeignet ist zu absoluten Werten zu führen, wie das aus dem folgenden den anzubringenden Correctionen gewidmeten Abschnitt ersichtlich.

c. **Die Correctionen.**

Den an den beobachteten Dampftemperaturen ausgeführten Correctionen und Reductionen ist Besonderes nicht hinzuzufügen, nur zu bemerken ist, dass aus äusserlichen Gründen nicht alle Dampftemperaturen mit dem gleichen Instrument gemessen werden konnten.

Bei Benutzung der Anschütz'schen Thermometer war die Correction durch die Prüfungsbescheinigungen der Reichsanstalt direct gegeben. Waren die Temperaturen mit einem anderen Instrument gemessen, so wurde dasselbe zunächst mit einem Anschütz'schen Thermometer verglichen und dann die auf das Berliner Normal bezogene Correctur angebracht. Im Allgemeinen befand sich bei diesen Messungen stets die ganze Scala in Dampf, nur für einzelne Fälle musste auch auf Correction des herausragenden Fadens Bedacht genommen werden,

und auch dann war dieselbe nur gering, sie betrug im höchsten Falle 0,3° C. Alle diese Correcturen wurden ebenfalls von Herrn G. C. Schmidt vorgenommen und sind dieselben aus einem Vergleich der bezüglichen Zahlen in Tabelle 10 und 14 ersichtlich.

Um zu prüfen wie weit die mit BA durch Fadenspulen verbundenen Thermometer $T_2 - T_4$ die Temperatur des Quecksilbers in BA genau angaben, wurde nach Abschluss der Versuche ein Thermometer, das mittelst Schliff und Quecksilberverschluss gedichtet war, bei A so eingepasst, dass die Quecksilberkugel genau mit der Stelle correspondirte, an der T_4 befestigt war und wurde so die Temperatur des Quecksilbers in BA mit der aussen durch T_4 gemessenen verglichen. Es wurde dabei folgendes gefunden:

Tabelle 11.

Temp. des kochenden Quecksilbers.	T_4.	Eingeschliffenes Thermometer.
130,0° C.	30° C.	33° C.
150,5	32	35
160,0	34	38
171,0	36	40
180,0	38	43
190,0	39	44
201,0	40	46
209,5	41	47
221,0	42	49

Es ist aus der Tabelle ersichtlich, dass innerhalb der für das kochende Quecksilber beobachteten Temperaturgrenzen von 140° — 220° C. (siehe Tabelle 10, Kolonne 12) die Temperatur je nach ihrer Höhe von dem an T_4 gemessenen Teile von $EA = 35$ mm. um 3°—7° C. zu nieder angegeben wurde. Dieser dadurch als notwendig erwiesenen Correctur musste bei der Re-

duction dieser Quecksilbersäule auf 0° C. Rechnung getragen werden.

Von den anderen Thermometern T_2 und T_3 käme nach Massgabe von Tabelle 11, da nur in vier Fällen durch T_3 die Temperatur von 30° C. überschritten wurde, auch nur in diesen Fällen eine Correctur von höchstens 0,1 mm. in Betracht, dieselbe konnte deshalb, da die einzelnen zu corrigirenden Höhen nur annähernd geschätzt werden konnten, vernachlässigt werden.

Die nach dem Vorstehenden notwendigen Correcturen an T_4 sind bereits durch Herrn Schmidt in Tabelle 10 angebracht worden.

Grössere Schwierigkeiten und einige den Wert der Resultate beeinträchtigende, jedoch leider nicht zu umgehende Willkür bot die Reduction der in $B\,A$ gemessenen Quecksilberhöhen auf 0°. Während $B\,P$ in seiner ganzen Länge die durch T_1 angezeigte Zimmertemperatur besass, also auch nur einer für die ganze Säule gültigen Correctur bedurfte,[1]) mussten für $B\,A$ eine ganze Reihe von Temperaturen verschieden hoher Quecksilbersäulen in Rechnung gebracht werden. Wir glauben den der Wahrheit am nächsten kommenden Ausdruck in folgender Form gefunden zu haben:

400 mm. wurden aus der Temperatur T_2 reduzirt
100 „ aus der mittleren Temperatur T_2 und T_3
200 „ aus der Temperatur T_3
35 „ aus der Temperatur T_4
735 mm.

Der horizontale Arm kommt bei der Höhenreduction

[1]) Diese Annahme hat sich später als unrichtig erwiesen und ist darauf bei nachfolgenden Beobachtungen Rücksicht genommen worden.

nicht in Betracht. Es wurden in allen Fällen also 735 mm. Quecksilber auf 0° reducirt. Die Höhe des Quecksilbers in *BA* betrug jedoch keineswegs stets 735 mm., sie wechselte vielmehr beständig innerhalb des Intervalls 739 mm. und 708 mm.

Der wechselnden Höhe hätte daher in allen Fällen Rechnung getragen werden müssen, da aber eine Rücksichtnahme darauf mit erheblichen Umständlichkeiten verknüpft gewesen wäre, und da weiter im ungünstigsten Falle der Fehler doch nur 0,13 mm. betragen würde, so wurde in Anbetracht der bei dieser Reduction herrschenden schon gerügten Willkür der dadurch hervorgerufene Fehler vernachlässigt.

Diese Mängel der Reduction, für die wir aber eine Abhilfe zu finden nicht vermochten, sind es gewesen, die uns veranlassten, den Beobachtungen des Herrn Schmidt in unserer Arbeit Aufnahme zu gewähren.

Da die Teilung des Kathetometers auf Silber gravirt war, so musste die Temperaturcorrection der gemessenen Quecksilberhöhen auf eine Silberscala bezogen werden und zwar sowohl die an *BP* als die an *BA* gemessene. Es geschah das mittelst der Formel [1])

$$bt\ (\beta - \beta_1)$$

in welcher b die abgelesene Quecksilberhöhe, t die Temperatur, $\beta = 0{,}0001815$ den Ausdehnungs-Coëfficienten des Quecksilbers, $\beta_1 = 0{,}00001921$ den linearen Ausdehnungs-Coëfficienten des Silbers[2]) bedeutet.

Nach dieser Formel und ihren Werten berechnen sich die folgenden Tabellen.

---

[1]) Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt & Börnstein, Berlin 1883, pag. 26.

[2]) Fizeau, Comptes Rendus. Bd. 68. 1869. pag. 1125, und Poggend. Annal. Bd. 138. 1869, pag. 30.

Correction für die Ausdehnung des Quecksilbers, gemessen auf Silberscala.

Tabelle 12.

Correction für B P.

mm.	705	710	715	720	725	730	735	740
18° C.	2,06	2,07	2,09	2,10	2,12	2,13	2,15	2,16
19	2,17	2,19	2,20	2,22	2,24	2,25	2,27	2,28
20	2,29	2,30	2,32	2,34	2,35	2,37	2,39	2,40
21	2,40	2,42	2,44	2,45	2,47	2,49	2,51	2,52
22	2,52	2,54	2,55	2,57	2,59	2,61	2,62	2,64

Tabelle 13.

Correction für B A.

T_2 = 400 mm.		$\frac{T_2 + T_3}{2}$ = 100 mm.		T_3 = 200 mm.	
17°C.	1,10	20°C.	0,32	24°C.	0,78
18	1,17	21	0,34	25	0,81
19	1,23	22	0,36	26	0,84
20	1,30	23	0,37	27	0,88
21	1,36	24	0,39	28	0,91
22	1,43	25	0,41	29	0,94
23	1,49	26	0,42	30	0,97
24	1,56	27	0,44	31	1,01
25	1,62	28	0,45	32	1,04
		29	0,47	33	1,07
		30	0,49	34	1,10

T_4 = 35 mm.		T_4 = 35 mm.		T_4 = 35 mm.	
30°C.	0,17	39°C.	0,22	48°C.	0,27
31	0,18	40	0,23	49	0,28
32	0,18	41	0,23	50	0,28
33	0,19	42	0,24	51	0,29
34	0,19	43	0,24	52	0,30
35	0,20	44	0,25	53	0,30
36	0,20	45	0,26	54	0,31
37	0,21	46	0,26	55	0,31
38	0,22	47	0,27	56	0,32

Bei der Berechnung der vorstehenden Tabellen, wie in allen folgenden Rechnungen, ist stets 0,499 auf 0,0 und 0,500 auf 1,0 abgerundet worden.

Das Nichtübereinstimmen unserer Zahlen mit den von Herrn Schmidt [1]) gegebenen erklärt sich daraus, dass einmal Herr Schmidt nicht immer im gleichen Sinne abgerundet hat, dass er weiter die Correction von BP nicht auf Silber bezogen, und dass er endlich die Correction für T_4, wie ersichtlich nicht wirklich berechnet hat; ein Vorgehen, das nach dem Satze: „so wurde eine Correctionstabelle für die einzelnen Quecksilbersäulen berechnet" [2]) trotz der geringen Abweichungen nicht statthaft ist.

In Folgendem sei an einem Beispiel gezeigt, in welcher Weise die Reductionen vorgenommen wurden.

Es wurde abgelesen:

---

[1]) Dissertation, pag. 45.

[2]) ebenda, pag. 44.

T_1	T_2	T_3	T_4	T Fuess	Barometer Fuess	B. P. oben	B. P. unten	B. A. oben	B. A. unten	T Dampf	T Flüssigk.
19° C.	20° C.	26° C.	34° C.	20° C.	729,85 mm.	924,84 mm.	195,58 mm.	920,62 mm.	191,84 mm.	122,6°C.	146,0°C.
						924,82 „	195,56 „	920,64 „	191,84 „	122,7	
						924,85 „	195,60 „	920,74 „	191,88 „	122,6	
					Mittel =	924,84	195,58	920,67	191,85	122,6°C.	

Direct abgelesener Druck B. P. = 729,26
B. A. = 728,32

Reduction auf 0°C. B. P. 729,26 mm. T_1. 19°C. = 2,25
Reduction auf 0°C. B. A. = T_2 = 400 mm. 20°C. = 1,30

$\frac{T_2 + T_3}{2}$ = 100 „ 23 = 0,37

T_3 = 200 „ 26 = 0,84
T_4 = 35 „ 34 = 0,19

735 mm. 2,70

B. P. 729,26
2,25
727,01

B. A. 728,82
2,70
726.12

Reduction auf 0°C. B. Fuess. T Fuess 20°C. 729,85
2,36
727,49

727,49
727,01
B. P. = 0,48

727,49
726,12
B. A. = 1,37

T Dampf	B. A.	B. P.	T Flüssigk.
122,6°C.	1,37 mm.	0,48 mm.	146,0°C.

An diesen Resultaten musste dann noch die schon erwähnte Correctur für die Thermometer angebracht werden. Nachdem dies geschehen, ergaben die Beobachtungen die in der folgenden Tabelle 14 zusammengestellten Werte.

Tabelle 14.

T. Dampf.	B A.	B P.	T. Flüss.
119,4°C.	0,87 mm	0,99 mm	141,5°C.
124,7	1,37	0,48	146,5
125,9	1,26	0,13	146,5
131,1	2,11	0,68	150,0
134,1	1,66	1,39	151,5
135,0	1,82	1,24	148,0
138,6	2,20	1,36	152,0
140,2	2,65	0,83	152,5
141,7	2,35	2,03	151,5
144,3	2,00	2,22	152,5
145,2	2,86	2,22	155,0
147,1	2,77	1,76	160,0
148,2	2,97	2,84	156,5
149,0	3,19	3,11	153,5
151,5	3,28	3,18	158,5
154,2	3,48	3,52	157,5
159,1	4,23	4,26	165,0
161,1	4,39	4,54	167,0
162,6	4,63	4,83	168,5
165,1	5,12	5,44	168,5
168,7	6,02	6,18	174,0
173,1	7,58	6,01	179,0
175,2	7,83	7,76	180,0
176,3	7,86	8,01	178,5
176,8	8,18	8,23	181,0
176,9	7,89	8,19	179,0
179,6	8,80	7,60	186,0
180,9	9,47	9,46	183,0
181,6	9,39	9,67	184,0
183,0	10,57	10,52	185,0

T. Dampf.	B A.	B P.	T. Flüss.
185,9	11,45	11,56	188,5
187,9	—	12,19	190,0
191,1	13,48	13,28	193,0
193,1	14,00	14,42	196,0
194,8	—	15,24	198,5
196,7	16,59	16,43	199,5
199,4	17,49	17,40	202,0
201,8	19,12	19,33	204,0
204,8	21,04	20,92	207,0
205,9	21,48	21,86	209,0
208,9	23,23	23,99	211,0
210,6	25,18	25,65	211,5
214,3	28,77	29,04	216,0
216,6	30,88	31,27	219,5
219,8	34,30	34,65	223,0

Beide, sowohl die in der Natur des Apparates begründeten Fehler, als die Mängel der Beobachtungen sind in der obigen Zusammenstellung ausgeprägt und zeigen, dass es nicht gelungen ist absolute Werte für die Kochpunkte des Quecksilbers bei vermindertem Drucke zu gewinnen. Ehe wir jedoch auf die weitere Betrachtung derselben eintreten, sei auf eine andere in die Augen springende Tatsache aufmerksam gemacht, deren Bedeutsamkeit durch die Mängel der Zahlen ganz unwesentlich beeinflusst wird und die daher, was von Herrn Schmidt in seiner Dissertation versäumt ist, besonders hervorgehoben zu werden verdient.

Vergleichen wir die Temperaturen des Quecksilbers bei gleichen Drucken im Dampf und in der Flüssigkeit gemessen, so zeigt sich das Bild, wie es die folgende Tabelle darstellt. Um nicht alle Zahlen noch einmal wiederholen zu müssen, ist nur je die zweite Beobachtungsreihe herausgehoben worden.

Tabelle 15.

Druck in mm.	T. Dampf.	T. Flüssigk.	Differenz.
0,87 mm	119,4°C.	141,5°C.	22,1°C.
1,26	125,9	146,5	20,4
1,66	134,1	151,5	16,4
2,20	138,6	152,0	13,4
2,35	141,7	151,5	9,8
2,86	145,2	155,0	9,8
2,97	148,2	156,5	8,3
3,28	151,5	158,5	7,0
4,23	159,1	165,0	5,9
4,63	162,6	168,5	5,9
6,02	168,7	174,0	5,3
7,83	175,2	180,0	4,8
8,18	176,8	181,0	4,2
8,80	179,6	186,0	6,4
9,39	181,6	184,0	2,4
11,45	185,9	188,5	2,6
13,48	191,1	193,0	1,9
17,49	199,4	202,0	2,4
21,04	204,8	207,0	2,2
23,23	208,9	211,0	2,1
28,77	214,3	216,0	1,7

In allen Fällen ist, wie die Zahlen zeigen, die Temperatur der Flüssigkeit höher als die des Dampfes, die Differenz ist aber bei den verschiedenen Drucken keineswegs die gleiche, sie verhält sich, abgesehen von einigen Schwankungen, die aus den Mängeln der Beobachtung erklärlich sind, umgekehrt wie die Drucke unter denen das Quecksilber kocht, sie wächst von 1,7°C. beim Drucke 28,77 mm. bis auf 22,1°C. beim Druck 0,87 mm. Wir haben hier dieselbe Erscheinung, auf

die schon Regnault,[1]) wie wir früher[2]) betonten, aufmerksam gemacht hat, ohne jedoch dafür eine Erklärung zu geben.

Wie haben wir nun diese Erscheinung zu deuten, deren Regelmässigkeit doch die Annahme zufälliger oder willkürlicher Ueberheizung von vornherein ausschliesst?

Gehen wir auf die von Pless[3]) aufgestellte Siedegleichung zurück und bedenken wir dabei, dass der Einfluss der gleichen Druckabnahme auf den Siedepunkt ein um so grösserer ist, je niederer der absolute Druck, unter dem die Flüssigkeit kocht, so wird sich uns die Erklärung ohne Weiteres darbieten.

Das die Flüssigkeitstemperatur anzeigende Thermometer tauchte etwa 20 mm. unter die Oberfläche der Flüssigkeit, d. h. es mass die Temperatur einer Quecksilberschicht, die ausser durch den Luft- und Dampfdruck noch durch die über ihr befindlichen etwa 20 mm. Quecksilber belastet war, während das die Dampftemperatur angebende Thermometer die Temperatur der an der Oberfläche aus dem Flüssigkeitsverbande sich lösenden Molekeln der obersten Quecksilberschicht angab.

Da also die tieferen Flüssigkeitsschichten unter einem erheblich höheren Drucke stehen, als die an der Oberfläche des Quecksilbers sich bewegenden Molekeln, so hätte jenen um sie bis zum Sieden zu erhitzen, eine wesentlich höhere Temperatur zugeführt werden müssen als diesen; mit anderen Worten, bei Erwärmung auf die gleiche Temperatur oder bei Steigerung der

---

[1]) Paris, Mém. Acad. Sci. Bd. 21, 1847. pag. 524.
[2]) Vergl. diese Abhandlung. pag. 17.
[3]) Pless, Wien. Akad. Sitzgsber. Bd. 54. Abth. 2. 1866. pag. 77.

lebendigen Kraft um die gleiche Grösse wird es den an der Oberfläche befindlichen Molekeln ohne Weiteres gelingen sich aus der Anziehungssphäre ihrer Nachbarmolekeln zu entfernen und frei den Raum zu durchmessen, während die im Innern der Flüssigkeit befindlichen Molekeln durch den Druck, der auf ihnen lastenden, dasselbe Ziel noch nicht erreichen werden. Es wird also von der Oberfläche abwärts bis zum Angriffspunkt der Wärmequelle die Temperatur wachsen müssen. Da weiter, wie bekannt und wie wir schon oben bemerkten, der Einfluss der gleichen Druckabnahme auf die Siedetemperatur bei sehr niederen Drucken ein sehr viel bedeutenderer als bei höheren Drucken, so wird die gleiche Quecksilbersäule auf die Temperatur der unteren Schicht bei sehr niederen Drucken ebenfalls einen wesentlich höheren Einfluss haben müssen, als bei höheren, es erklärt sich daraus, dass in unserem Falle die Differenz zwischen der Temperatur der Flüssigkeit und des Dampfes bei höheren Drucken eine verhältnissmässig Geringe ist, während sie bei dem Niedrigsten mit 22° C. einen recht erheblichen Wert erreicht, sie ist bedingt durch Luft- und Dampfdruck einerseits und anderseits durch den Höhendruck der Flüssigkeit auf sich selbst und muss einen regelmässigen Gang zeigen, wie ein solcher in der Tat aus der Tabelle 15 ersichtlich ist.

Aus dem Gesagten geht aber noch weiter hervor, dass ein Kochen des Quecksilbers unter dem gemessenen Druck auch bei Anwendung dieser zweifellos dynamischen Methode nur an der Oberfläche stattfinden kann und dass in Folge dessen sich ein Unterschied in den Resultaten der beiden fraglichen Methoden nicht zeigen darf.

Die in Tabelle 10 mitgeteilten und in Tabelle 14 zusammengestellten Beobachtungen wurden wie die

früheren in ein Coordinaten-Netz eingetragen, in welchem je 1 cm. 1°C. und 1 mm. entsprach und alsdann graphisch interpolirt.

Aus der auf diese Weise erhaltenen Siedekurve des Quecksilbers wurden die unten stehenden Werte abgelesen, die in Tabelle 16 nach mm., in Tabelle 17 nach °C. geordnet sind.

Tabelle 16.

Dampfspannkraft des Quecksilbers nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
1	121,0	6	167,8	11	185,5	16	196,6	21	204,9
2	138,2	7	172,3	12	187,9	17	198,4	22	206,3
3	149,0	8	176,2	13	190,3	18	200,2	23	207,6
4	156,3	9	179,6	14	192,5	19	201,8	24	208,9
5	162,5	10	182,7	15	194,6	20	203,4	25	210,1

Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.
26	211,3	31	216,7
27	212,4	32	217,7
28	213,5	33	218,6
29	214,6	34	219,5
30	215,6	35	220,4

Tabelle 17.

Kochpunkte des Quecksilbers nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
120	0,95	153	3,54	170	6,49	187	11,61	204	20,40
125	1,22	154	3,68	171	6,70	188	12,01	205	21,08
130	1,49	155	3,80	172	6,93	189	12,44	206	21,80
135	1,79	156	3,95	173	7,18	190	12,87	207	22,54
140	2,13	157	4,10	174	7,43	191	13,40	208	23,30
141	2,20	158	4,25	175	7,70	192	13,75	209	24,09
142	2,29	159	4,41	176	7,97	193	14,21	210	24,92
143	2,39	160	4,58	177	8,23	194	14,70	211	25,79
144	2,49	161	4,74	178	8,52	195	15,20	212	26,62
145	2,58	162	4,90	179	8,81	196	15,70	213	27,52
146	2,68	163	5,08	180	9,12	197	16,21	214	28,43
147	2,79	164	5,27	181	9,47	198	16,77	215	29,38
148	2,90	165	5,45	182	9,78	199	17,32	216	30,25
149	3,00	166	5,64	183	10,10	200	17,89	217	31,33
150	3,12	167	5,83	184	10,48	201	18,49	218	32,35
151	3,26	168	6,03	185	10,83	202	19,10	219	33,42
152	3,40	169	6,26	186	11,22	203	19,73	220	34,49

Schon an anderer Stelle[1]) haben wir Gelegenheit gehabt uns über den Wert der graphischen Methode der Interpolation im Vergleich zu der mathematischen zu verbreiten und sie damals beide als gleichberechtigt erklären können. Wir brauchen also an dieser Stelle nicht noch einmal darauf zurückzukommen, auch werden die in der Folge mitgeteilten Kurven zur Genüge Aufschluss darüber geben, bis zu welchem Grade von Genauigkeit die graphische Methode der Interpolation sich g u t e n Beobachtungen anzuschliessen im Stande ist.

---

[1]) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, pag. 69. ff.

Nur dies Eine sei noch bemerkt: So wenig jede beliebige mathematische Formel für die Interpolation geeignet ist, ebenso wenig ist jedes beliebige Kurvenlineal für eine richtige, graphische Interpolation zu verwenden. Wir haben deshalb in allen Fällen für die betreffenden verschiedenen Bewegungstypen besondere Kurvenlineale construirt und dann mit Hilfe derselben die graphische Interpolation durchgeführt. Dabei sind wir allerdings bis zu einem gewissen Grade von der Hand des Fabrikanten, der nach unseren Zeichnungen die Lineale reissen liess, abhängig gewesen; nicht immer gestattete das spröde Material vollkommene Stetigkeit in der Krümmung zu erreichen. Es findet sich das auch in den oben angegebenen Zahlen, besonders da, wo die Drucke für einzelne °C. angegeben sind, an manchen Stellen ausgedrückt. Solche Äusserlichkeiten können aber den Wert einer Methode keineswegs beeinträchtigen.

Die mathematische Formel, und ihrer wie viele sind für denselben Ausdruck der Abhängigkeit des Siedepunkts vom Druck aufgestellt worden, die mathematische Formel, sagen wir, das beste Beweismittel gegen die Lehre von der Freiheit des menschlichen Willens, bildet einen Schienenstrang, der nicht verlassen werden kann, das Kurvenlineal gibt dagegen dem, der es richtig handhabt, Gelegenheit, ohne die Stetigkeit der Bewegung zu unterbrechen, sich den Beobachtungen auf das engste anzuschmiegen und das ist doch gewiss die Aufgabe einer Interpolation!

Es zeigt also nur vollkommenes Verkennen der Tatsachen, wenn Herr Schmidt[1]) sagt, dass: „die mathematische Methode der Interpolation viel genauer ist, als die graphische.“

---

[1]) Dissertation, pag. 52.

Wie wenig solche Behauptung zudem in diesem besonderen Falle berechtigt ist, mag der folgende Vergleich der von Herrn Schmidt graphisch und der mathematisch interpolirten Werte nach Tabelle 12 und 14 seiner Dissertation, lehren:

Tabelle 18.

Temp.	Druck in mm.		Differenz.
°C.	math.	graph.	mm.
210	25,11	24,99	— 0,12
200	18,01	17,97	— 0,04
190	12,84	12,87	+ 0,03
180	9,09	9,11	+ 0,02
170	6,40	6,40	0,00
160	4,47	4,48	+ 0,01
150	3,11	3,20	+ 0,09
140	2,14	2,14	0,00
130	1,47	1,44	— 0,03
120	1,00	1,00	0,00

Halten wir dagegen die beiderseits sowohl von Herrn Schmidt, als von Herrn Hertz mittelst mathematischer Interpolation erhaltenen Werte, allerdings hat Herr Hertz eine andere Formel angewandt, so finden wir folgendes:

Tabelle 19.

Temp.	Hertz.	Schmidt.	Differenz.
210°C.	25,11 mm.	25,12 mm.	— 0,01
200	18,25	18,01	— 0,24
190	13,07	12,84	— 0,23
180	9,23	9,09	— 0,12
170	6,41	6,48	— 0,01
160	4,38	4,47	+ 0,09
150	2,93	3,11	+ 0,08
140	1,93	2,14	+ 0,21
130	1,24	1,47	+ 0,23
120	0,78	1,00	+ 0,22

Wie die Tabellen zeigen bleibt in beiden Fällen die Differenz weder gleich noch ändert sie sich stets in dem gleichen Sinne, sie wird bald kleiner, bald grösser, bald ist sie negativ, bald positiv. Zwischen den beiden aus mathematischer Interpolation gewonnenen Reihen zeigen die Differenzen folgende Bewegung: sie steigen, sinken, wechseln das Vorzeichen und steigen, sinken dann wiederum um gleich wieder zu steigen und dann endlich noch einmal zu sinken! und da wird behauptet die mathematische Methode sei viel genauer als die graphische!

Wir selbst sehen an dieser Stelle von einer mathematischen Behandlung der Beobachtungen ab, wir werden später, wenn wir in der zweiten Abteilung dieser Arbeit unsere gesammten Resultate der rechnerischen Prüfung unterwerfen, dazu noch Gelegenheit finden, da wir aber die graphische Methode der Bearbeitung unserer Resultate durchgehends zu Grunde gelegt haben, so schien es uns am Platz an dieser Stelle schon unberechtigte Angriffe zurück zu weisen.

Es bleibt uns, unsere Resultate, die wir auf dynamischem Wege erhalten haben, mit denen einiger anderer Forscher, die sich der statischen Methode bedienten, zu vergleichen, wir wählen dazu die schon betrachteten Versuche von Hertz, [1]) die der Herren Ramsay & Young [2]) und die von Regnault, [3]) die wir in der folgenden Tabelle 20 mit den unseren zusammenstellen.

---

[1]) Berlin, physik. Ges. Verhandl. 1882. Nr. 10 u. Wiedemann Annal. Bd. 17. 1882. pag. 193.

[2]) London, Chem. Soc. Journal. Bd. 49. 1886. pag. 37.

[3]) Paris, Mém. Acad. Sci. Bd. 26. 1862. pag. 520.

Tabelle 20.

°C.	Regnault.	Ramsay & Young.	Hertz.	Kahlbaum.
120	1,534 mm.	0,719 mm.	0,779 mm.	0,95 mm.
130	2,175	1,137	1,24	1,49
140	3,059	1,754	1,93	2,18
150	4,266	2,680	2,93	3,12
160	5,900	4,013	4,38	4,58
170	8,091	5,904	6,41	6,49
180	11,00	8,535	9,23	9,12
190	14,84	12,137	13,07	12,87
200	19,90	17,015	18,25	17,89
210	26,35	23,482	25,12	24,92
220	34,70	31,957	34,90	34,49

Die Zahlen liefern einen vollgültigen Beweis für unsere oben ausgesprochene Behauptung, dass für das Quecksilber die nach beiden Methoden gewonnenen Werte übereinstimmen müssen; um das noch deutlicher zu machen, stellen wir in der folgenden Tabelle 21 die Differenzen zwischen den Zahlen von Hertz und Ramsay einerseits und den von Hertz und uns erhaltenen anderseits neben einander.

[1]) London, Chem. Soc. Journal. Bd. 60. 1891. pag. 633, werden von Herrn Young neuerdings berechnete Zahlen mitgeteilt, die noch mehr von denen des Herrn Hertz abweichen.

Tabelle 21.

	Differenzen.	
	Hertz-Ramsay.	Hertz-Kahlbaum.
120°C.	— 0,060	+ 0,17
130	— 0,103	+ 0,25
140	— 0,176	+ 0,20
150	— 0,250	+ 0,19
160	— 0,367	+ 0,20
170	— 0,506	+ 0,08
180	— 0,695	— 0,11
190	— 0,933	— 0,20
200	— 1,235	— 0,36
210	— 1,638	— 0,20
220	— 2,943	— 0,41
Mittel	0,81	0,22

Nach dieser Tabelle weichen also die, allerdings berechneten, doch aber auf statischen Beobachtungen sich aufbauenden Resultate der Herren Ramsay & Young um ein Beträchtliches mehr von den statischen Beobachtungen des Herrn Hertz ab, als unsere auf dynamischem Wege gewonnenen Werte.

Es geben demnach die statische und die dynamische Methode für das Quecksilber übereinstimmende Resultate. Für unsere Hauptfrage aber ist damit, wie wir gezeigt, die endgültige Lösung nicht gewonnen.

Kahlbaum.

Wir haben in dem vorstehend abgeschlossenen Teil das, was wir mit den Worten: „erstens mussten für solche Stoffe, deren Spannkräfte mit genügender Genauigkeit statisch bestimmt waren, die Kochpunkte bei niederen Drucken festgelegt werden“ als unsere nächste Aufgabe hingestellt hatten, erledigt, jedoch ohne dass wir dabei zu einer vollauf befriedigenden Antwort auf unsere Frage gelangt wären. Wir werden uns also dem zweiten Teile unserer Aufgabe zuwenden müssen, wir werden zunächst: „die gleichen Stoffe, die Herr Landolt statisch untersucht hatte, in ganz der gleichen Weise noch einmal prüfen“, und erst von dem Ausfall dieser Prüfung wird es abhängen, ob wir anzunehmen haben, dass die statische und die dynamische Methode übereinstimmende Resultate liefert oder nicht. Wir gehen also über zur Besprechung der

Dampfspannkrafts-Messungen mittelst der statischen Methode.

Ein Grundgedanke ist uns ganz allgemein für alle unsere Untersuchungen massgebend, nämlich der, Methoden zu ersinnen, die geeignet scheinen, in den mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln ausgestatteten Laboratorien wiederholt zu werden. Wir wollen es versuchen, praktische Methoden und praktische Apparate anzugeben, denen nach Beendigung der Untersuchung nicht nur ein historisches Interesse nachgerühmt werden kann, sondern solche, mit denen genaue Resultate erzielt werden

können, und nach denen, und mit denen auch von andern Forschern gearbeitet werden kann, eine Eigenschaft, die wir nicht wohl allen bisher für derartige Untersuchungen angewandten Methoden und Apparaten, wir denken z. B. an diejenigen Regnault's, zusprechen können. Dieser Grundgedanke war auch für das Folgende der leitende.

So wenig wir über die zahllosen Versuche berichten werden, die zu den von uns endgültig angenommenen Verfahren geführt haben, so wenig werden wir einen historischen Ueberblick über die zur Erreichung des gleichen Zweckes angestellten Untersuchungen anderer Forscher geben, weil dadurch bei dem Bestreben nach nur einiger Vollständigkeit, und nur eine solche hätte etwelchen Wert, die schon an sich ausgedehnte Arbeit noch ganz ungebührlich in die Länge gezogen würde. Wir wenden uns deshalb sogleich zur Besprechung der schliesslich angenommenen

I. Apparate und Methoden.

Bei der Ausführung der statischen Methode, wie sie von Herrn Landolt angewandt wurde, kömmt es darauf an, ein Barometerrohr vollkommen mit luftfreiem Quecksilber zu füllen, und nachdem dasselbe auf diese Weise vorgerichtet ist, in das Rohr die zu untersuchende Flüssigkeit luftfrei einzuführen. Demnach zerfiel auch unsere nächste Aufgabe in zwei Teile, das Einführen der Flüssigkeit in das Barometer, und

a) das Füllen des Barometerrohres mit Quecksilber.

Das Princip, nach dem wir vorgingen, war, das luftleer gemachte Rohr durch Destillation mit Quecksilber zu füllen. Die Hauptschwierigkeit, die zu überwinden

ist, liegt nicht sowohl darin, die in dem Rohr etwa noch befindliche freie Luft durch Quecksilber zu verdrängen, als vielmehr darin, die an den Glaswänden adsorbirte Luft vollkommen von diesen zu lösen, eine Aufgabe, die, sagen wir es von vornherein, trotz der energischsten Versuche nicht völlig zu erfüllen gelungen ist, ja die, wie wir meinen, überhaupt nicht zu erfüllen sein dürfte.

Dem genannten Zweck diente der, Tafel 3, Fig. 1, abgebildete Apparat. Das auf dem Glas in 1 mm. geteilte Barometerrohr *A B,* von lichter Weite 1,5 cm. und der Länge 1 m, verjüngte sich hinter *B* zur Stärke eines gewöhnlichen Biegerohrs und setzte sich, nachdem es dicht hinter *B* bei *a* eine knieförmige Biegung gebildet hatte, in die zur Pumpe führende Kundt-Warburg'sche Feder *b, c, d, e, f* fort. In dieses Rohr mündete zwischen *a* und *b* bei *i* ein gleich starkes Glasrohr, das aus dem Hals des Kolbens *K* auslief; *K* trug bei *k* einen Tubulus, der wiederum in den Hals des zweiten Kolbens K_1 führte, von dem bei k_1 ebenfalls ein Tubulus ausging, der in das senkrecht nach unten gebogene etwa 900 mm. lange Rohr b_1 auslief, welches Rohr in dem Gefässe *G* unter Quecksilber tauchte. Wie der ganze Apparat zu einem Stück Glas zusammen geblasen war, so war derselbe auch bei *f* an die Pumpe angeschmolzen, so dass jede Schlauchverbindung vermieden war. *A B* war seiner ganzen Länge nach in der mit Magnesia gefüllten Asbestrinne $S\ S_1$ gebettet und konnte wiederum seiner ganzen Länge nach durch das Flammenrohr *C D* gleichmässig stark erhitzt werden. Zu besonderem Zwecke war am unteren Ende *A* dem Barometerrohr noch eine kugelförmige Erweiterung, die auf einem engeren bei *v* noch weiter verengten Rohr aufsass, angeblasen.

War der ganze Apparat zusammengeschmolzen, so wurde derselbe, und mit ihm die Pumpe, durch eine Wasserpumpe nach Möglichkeit evakuirt. Natürlich war zwischen Apparat und Wasserpumpe eine Trockenvorrichtung angebracht. Es wurden dann die Flammen an $C\,D$ entzündet, durch welche $A\,B$ etwa auf 300° erhitzt wurde, und nun über Schwefelsäure, Kali und Phosphorsäureanhydrid getrocknete Luft in sehr langsamen Strome in den Apparat gelassen; auf diese Weise wurde derselbe etwa 30 mal evakuirt und mit trockner Luft gefüllt. Alsdann wurde die Verbindung zwischen der noch später zu beschreibenden Quecksilberpumpe und der Wasserpumpe gelöst, die erstere mit Quecksilber gefüllt, und mittelst derselben der ganze Apparat bis zum weitest erreichbaren Vakuum ausgepumpt. Wie weit die Luftverdünnung gebracht werden konnte, auch darüber wird an späterer Stelle berichtet werden.

Das unter das Quecksilber in G tauchende Rohr b_1 stellte einen Barometerverschluss dar; wurde in G mehr Quecksilber eingefüllt, so stieg das Quecksilber in b_1 und gelangte auf diese Weise, ohne dass irgendwie Luft in den Apparat eintreten konnte, nach K_1. Während der Apparat fortwährend evakuirt blieb, und während zudem noch fortdauernd gepumpt wurde, wurde das Quecksilber von K_1 nach K überdestillirt, um auf diese Weise etwa im Quecksilber absorbirte Luft auszutreiben. Die ganze Zeit hindurch blieb $A\,B$ auf etwa 300° erhitzt. War alles Quecksilber nach K gelangt, so wurden die Flammen an $C\,D$ gelöscht, die Asbestrinne $S\,S_1$ entfernt und durch einen Eisenblechschirm ersetzt, während gleichzeitig unter $A\,B$ mit Asbest umwickelte, von den beiden Statifen gehaltene Träger geschoben wurden, die Flammen $C\,D$ wurden wieder entzündet und unter fortwährendem Pumpen das Quecksilber sehr langsam

von K nach A B destillirt; nicht genug an der Erwärmung durch das Flammenrohr C D, wurde A B noch mit dem das Rohr langsam füllenden Quecksilber fortschreitend, durch eine Bunsenflamme direct stark erhitzt.

Die ganze Operation, vom ersten Füllen von K_1 mit Quecksilber an gerechnet, nahm etwa drei Tage in Anspruch. Die so hergestellten Barometer hatten ein vorzügliches Aussehen, gaben einen hellen, metallischen Klang und liessen, wenn sie umgestülpt wurden, das Quecksilber nur schwer von den Wandungen los, bei tieferem Eintauchen in das Gefäss oder beim Beugen zeigte sich auch nicht die Spur eines Luftbläschens; dennoch war, wie das noch später gezeigt werden wird, die adsorbirte Luft von den Wandungen keineswegs völlig losgelöst.

War auf die oben beschriebene Weise ein Barometerrohr gefüllt und sollte zur Verwendung gelangen, so wurde es durch einen Feilenstrich zwischen a und i von dem Apparat abgeschnitten; es brauchte dann nur an der gleichen Stelle ein neues Barometerrohr angeschmolzen werden, und der Apparat war wieder für eine neue Operation bereit.

b) Das Barometergefäss.

Den Grad der Luftleere der Vakuumkammer eines Barometers zu prüfen ist bekanntlich das beste Mittel das Volumen derselben zu ändern; das geschieht am einfachsten durch Aenderung des Quecksilberniveaus in dem Barometergefäss. Da solche Bestimmungen für uns von grösster Wichtigkeit waren, so lag es nahe dem Gefäss eine Gestalt zu geben, welche eine Niveauänderung in ausgiebigster Weise gestattete; dazu war die geeignetste Form die cylindrische. Auch musste das Gefäss, wir werden später noch sehen warum, erhitzt werden, es konnte

also dazu nicht wohl ein Standcylinder, wegen der Gefahr eines Zerspringens des dicken Bodens, beim Erhitzen verwendet werden; bei einem Cylinder mit dünnem Boden lag dagegen die Befürchtung nahe, dass derselbe durch das schwere, quecksilbergefüllte Barometerrohr zerstossen werden könnte, zudem sollte auch das Barometergefäss geeignet sein im luftleeren Raum durch Destillation mit Quecksilber gefüllt zu werden. Diese Ueberlegungen führten dazu, dem Gefäss die besondere Form zu geben, wie sie Fig. 2, Tafel 4, zeigt.

Das etwa 5 cm. im Durchmesser weite und 25 cm. hohe Rohr *G* war bei *e, e* zu einem etwa 2 cm. weiten und 7 cm. langen Rohr *e, i, e* ausgezogen; dieses Stück war an beiden Seiten bei *e', e'* zusammengekniffen, so dass sich an der Stelle zwei nach innen gekehrte Wülste bildeten, auf denen das einzuführende Barometerrohr ruhen konnte, ohne dass dasselbe den Boden bei *i* berührte; am oberen Ende war *G* halsförmig zusammen laufen gelassen und bildete dort den Stempel eines Schliffs *Sch*, auf welchem der Helm *H* in Fig. 3 der Tafel 4 aufgeschliffen war; aus dem Schliff *Sch* war ein Schlitz *a, b, c* ausgeschnitten. Da es schwer ist, so weite Schliffe, und gar wenn sie zum Teil ausgebrochen sein müssen, vollkommen luftdicht schliessend zu machen, so wurde bei *n g* dem Gefäss ein weiter, etwa 3 cm. hoher Gummiring übergeschoben und über denselben ein Becherglas *n, p, q, g* mit abgesprengtem Boden gestülpt; wurde dann *H* auf *Sch* aufgepasst, so konnte *n, p, q, g* bis über den unteren Rand von *H* mit Quecksilber gefüllt werden und bildete so einen vollkommen dichten Quecksilberverschluss.

Diese Art einfacher Quecksilberverschlüsse, die auch bei gewöhnlichen Korkzapfen Verwendung finden können, sind von uns des öfteren angewendet worden und können durchaus empfohlen werden.

c) **Das Füllen des Barometergefässes,**

sowohl mit Quecksilber, als mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, geschah in dem Apparat Fig. 1, Tafel 4, bei dem leider das Anwenden von Schlauchverbindungen, Schliffen und Stöpselverschlüssen nicht ganz vermieden werden konnte.

Von dem Hals des Kolbens K führte das Rohr s, s_1, s_2 durch einen Liebig'schen Kühler und durch den Stutzen t des Helmes H in den obersten Teil des Gefässes G; in dieses Gefäss war das Trichterrohr l, l' dessen oberer Rand erweitert war und wenig über den Hals von G hervorragte, so hineingehängt, dass l' fast den Boden von G bei i berührte; in dieses Trichterrohr mündete s, s_1, s_2 ein. Dadurch, dass das Quecksilber beim Destilliren in l, l' herabfallen musste, war erreicht, dass sich dasselbe an die Wandungen von G beim Aufsteigen fest anlegte und sich nicht etwa, was sonst unvermeidlich, zwischen Quecksilber und Wand Blasen bildeten. G tauchte mit seinem unteren Ende in ein Sandbad. s, s_1, s_2 musste in dem Stutzen t mittelst eines Korkstöpsels eingepasst werden, da das gleichzeitige Evakuiren und Erhitzen die Verwendung von Kautschukzapfen verbot. Um den Korkstöpsel vollkommen luftdicht zu machen, war derselbe in der oben geschilderten Weise durch Quecksilberverschluss gedichtet. Vom Helme H führte ein weiterer Stutzen, der bei f knieförmig nach unten gebogen und bei k zu einer Kugel aufgeblasen war, mittelst dickwandigen Gummischlauches zu dem Schlangenkühler $S\,S$, von dem aus weiter wiederum ein dickwandiger Schlauch zu einem Dreiwegehahn, $3\ W$, leitete, dessen zweiter Stutzen zur Quecksilberpumpe und dessen dritter Stutzen zu Trockenapparat und Wasserpumpe führte. Nach der anderen Richtung ging von

K der Stutzen T aus, der in den Schliff endete, in welchen das Rohr r, r_1, r_2 einpasste, das bei r_1 senkrecht nach unten gebogen mit r_2 in G_2 unter Quecksilber tauchte; dasselbe war mittelst des Stutzen A_2 durch den Helm H_2 in G_2 geführt. H_2 war auf G_2 aufgeschliffen und führte mit f_2 zu einem Chlorcalciumrohr. Der Schliff des Stutzen T konnte mit Quecksilber in bekannter Weise gedichtet werden.

Nachdem, wie das schon oben beschrieben, der Apparat auf das Sorgfältigste getrocknet war, wurde $3\ W$ so gestellt, dass die Wasserpumpe ausgeschaltet und der Apparat direct mit der Quecksilberpumpe verbunden war; es wurde nach Möglichkeit evakuirt und K in gleicher Weise, wie das ebenfalls oben beschrieben, durch r, r_1, r_2 aus G_2 mit Quecksilber gefüllt. In G war schon vorher ein wenig Quecksilber eingeführt worden, und das Gefäss in dem Sandbade erhitzt. Unter fortwährendem Pumpen wurde aus K soviel Quecksilber nach G destillirt, dass das Gefäss etwa zu einem Drittel gefüllt war; alsdann wurde wiederum trockene Luft in den Apparat geleitet, H wurde von G gelöst und statt des Trichterrohres l, l' ein gleichartiges, jedoch um so viel kürzeres, so eingeschoben, dass dessen Spitze nur eben unter die Oberfläche des in G befindlichen Quecksilbers tauchte, nach Art wie das in Fig. 1 auf Tafel 4 angegeben ist. Auf das Quecksilber in G_2 wurde von der zu untersuchenden Flüssigkeit getan, H_2 und H wurden wiederum aufgepasst, letztere mit Quecksilber gedichtet und der ganze Apparat von Neuem nach Möglichkeit evakuirt. Dann wurde G_2 so weit gesenkt, dass r_2 eben über das Niveau des Quecksilbers hervortauchte und die zu untersuchende Flüssigkeit durch r_2, r_1, r nach K gelangte, der Liebig'sche Kühler wurde in Tätigkeit

gesetzt, S S mit einer Kältemischung scharf gekühlt und die Flüssigkeit im luftleeren Raum nach G destillirt.

Auf diese Weise wurde das Barometergefäss mit Quecksilber und der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt; wiederum wurde trockene Luft in den Apparat gelassen und der Helm H gelöst, das Trichterrohr entfernt, s, s_1, s_2 mit dem Zapfen aus dem Stutzen t entfernt und der letztere durch einen gewöhnlichen Kork, jedoch ebenfalls unter Quecksilberdichtung, verschlossen. Indessen war auch G aus dem Sandbade entfernt worden; wiederum wurde H aufgepasst, von neuem nach Möglichkeit evakuirt und die Flüssigkeit in G erhitzt. Das nur durch einen Gummischlauch mit S verbundene Gefäss war nun frei beweglich und konnte durch Neigen und Drehen so gewendet werden, dass die heisse Flüssigkeit an allen Stellen mit den bisher von Quecksilber bedeckten Glaswandungen in Berührung kam; dabei zeigte es sich, dass, obwohl das Quecksilber in das luftleere und heisse Gefäss hineindestillirt worden war, doch noch ganze Ströme von adsorbirter Luft von den Wänden sich lösten, sobald dieselben mit der heissen Flüssigkeit in Berührung kamen. Das Gefäss wurde so lange in der Weise bebehandelt, bis nirgends mehr Luftblasen sich zeigten, dann wurde dasselbe wieder aufrecht gestellt und die Flüssigkeit noch mehrfach bis zum Aufkochen erhitzt.

d) Das Einführen des Barometers.

Vorher schon war das Barometerrohr von dem Destillationsapparat (Tafel 3) abgeschnitten, nun wurde durch einen sorgfältigen Feilenstrich der Fortsatz des Barometerrohres gerade an der Biegung a so abgesprengt, dass eine Oeffnung parallel der Längsachse des Barometerrohres sich bildete.

Wiederum wurde trockene Luft in das Gefäss G

eintreten gelassen; um dabei ein Zurücktreten von etwa nach S überdestillirter Flüssigkeit in G zu verhindern, war dem Stutzen f am Helm H die Kugel k vorgeblasen. War G mit Luft gefüllt, so wurde wiederum H gelöst, das für den Quecksilberverschluss dienende abgesprengte Becherglas entfernt und G in der Weise geneigt, dass der Schlitz a, b, c nach unten gerichtet war; die Verengung am Halse von G verhinderte ein Ausfliessen des Quecksilbers und der darauf schwimmenden Flüssigkeit. Das Barometerrohr, das man auch aussen vorher auf das sorgfältigste gereinigt hatte, wurde in fast wagerechter Lage in das Gefäss eingeschoben, was durch den Schlitz a, b, c erleichtert wurde. Die durchsichtige Flüssigkeit erlaubte es, genau zu beobachten, ob etwa Luftbläschen noch an der Oeffnung des Barometers hafteten; zum Ueberfluss wurde das Quecksilber im Barometer noch leicht erwärmt, so dass dasselbe eine Kuppe bildend aus der Oeffnung heraustrat; war das geschehen, und lehrte der Augenschein, dass keine Bläschen hafteten, so wurde das Barometer weiter, und bis unter das Quecksilber, geschoben und beides, Gefäss und Barometer aufgerichtet.

Noch einmal wurde die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, worauf das Barometer soweit gehoben wurde, dass seine Oeffnung eben über das Niveau des Quecksilbers emportauchte, und auf diese Weise langsam und vorsichtig die gewünschte Menge Flüssigkeit in das Rohr eintreten gelassen. Diese Art des Füllens bietet den Vorteil, dass das Barometer weder mit Luft in Berührung kommt, noch dass in irgend einer Weise ein zum Einfüllen der Flüssigkeit nötiges Glasrohr, das immer Luft mitführen kann, unter dasselbe geschoben zu werden braucht; und weiter besitzt man an der in dem Gefäss zurückbleibenden Flüssigkeit, die mittelst eines

Hebers abgehoben wird, solche, die absolut identisch mit der auf dem Barometer befindlichen sein muss.

Die in der Beschreibung sich etwas umständlich ausnehmende Methode bietet in der Ausführung keinerlei Schwierigkeiten und lässt sich einfach schnell und sicher handhaben.

Man hätte sich wohl der Hoffnung hingeben können, dass auf diese Weise absolut luftfreie Barometer herzustellen gelungen wäre, und dennoch war das, wie wir schon bemerkten, nicht der Fall; nicht etwa mit eingeführte Luft, auch nicht vom Quecksilber oder von der Flüssigkeit absorbirte Luft war es, die sich störend geltend machte, sondern die an den Glaswandungen des Barometerrohrs haftende, die adsorbirte Luft, konnte auch mit der grössten Mühe nicht entfernt werden, trotzdem die Röhren nach Angaben von Warburg und Ihmori[1]) vorher auf das Sorgfältigste mit Wasser ausgekocht waren.

Es war bemerkt worden, dass beim Durchleiten des electrischen Stromes sich stets ein Teil der an den Wandungen haftenden Luft löste, deren Auftreten bei der angewandten Quecksilberpumpe aufs deutlichste zu bemerken war; es wurde deshalb versucht auf diesem Wege diese adsorbirte Luft vollkommen zu entfernen; zu dem Zweck wurde in das Barometerrohr eine Electrode eingeschmolzen und als zweite die eine, eines der Pumpe aufgeschmolzenen Geisler'schen Rohres benutzt, und dann durch den evakuirten Apparat, in dem sich etwas Quecksilber befand und der seiner ganzen Länge nach auf 300° erhitzt war, ein starker Strom geleitet. Sowie der Strom geschlossen war, traten Luftbläschen auf, die in dem Fallrohr der Pumpe sichtbar wurden;

[1]) Warburg u. Ihmori, Wiedemann Annal. Bd. 27. 1886, pag. 487.

bei andauerndem Pumpen wurden sie allmählich geringer und verschwanden endlich ganz, das Pumpen wurde unterbrochen und der Strom geöffnet; nach einiger Zeit wurde von Neuem geschlossen, und wieder zeigten sich die Luftblasen, ohne dass nach mehrtägigem Vorgehen auf diese Weise eine Aenderung erzielt werden konnte. Durch einen besonderen Umstand veranlasst, hing ein Mal ein solches Rohr mehr als sechs Wochen beständig evakuirt und auf 300° Grad erhitzt an der Pumpe, täglich wurde einige Male gepumpt, ohne dass sich irgend welche Blasen, die auf eine kleine Undichtigkeit hätten schliessen lassen, zeigten. Als nach dieser Zeit wiederum der Strom durchgeleitet wurde, traten ganz in der gleichen Weise die Luftbläschen wieder auf; es hatte also die so lange fortgesetzte Erhitzung auf 300° wie auch das immer wiederholte Pumpen nicht genügt, die Luft völlig von den Wandungen zu lösen.

Wir vermögen natürlich nicht zu sagen, ob unsere Auffassung, dass diese Erscheinung auf adsorbirte Luft zurückzuführen sei, die richtige ist;[1]) auf die vielen Versuche, die wir nach der Richtung hin gemacht haben, einzugehen, ist hier auch nicht der Platz. Wir müssen also die Frage zunächst offen lassen und wollen nur behauptet haben, dass nach unseren Erfahrungen die gegebene Erklärung das Meiste für sich zu haben scheint. Soviel aber darf doch mit Sicherheit als aus dem Gesagten hervorgehend angesehen werden, dass es auf diese Weise nicht möglich ist, völlig luftfreie Barometer zu machen. Da es uns also nicht gelungen ist, die adsorbirte Luft vor dem Einführen der zu untersuchenden Flüssigkeit aus dem Barometerrohr zu entfernen, und da sich dieselbe bei Berührung der Wandungen

---

[1]) Vergl. hierzu Bessel-Hagen, Wiedemann Annal. Bd. 12, 1881, pag. 439.

mit der Flüssigkeit — wir haben schon oben darauf hingewiesen, sei es nur zum Teil oder sei es ganz, das wissen wir nicht — löste, und alsdann eine Fehlerquelle für die Messungen abgab, so musste darauf Bedacht genommen werden, dieselbe noch nach dem vollständigen Beschicken der Barometer aus der Vakuumkammer zu entfernen. Um das zu erreichen, war dem Barometerrohr der schon oben beschriebene kugelförmige Fortsatz *u* angeblasen worden.

War das Barometer mit Quecksilber und Flüssigkeit gefüllt, so wurde dasselbe etwa 24 Stunden stehen gelassen, um den an den Wänden langsam heraufkriechenden Luftbläschen Gelegenheit zu geben, in die Kammer zu gelangen. Zeigten sich keinerlei neue Bläschen mehr, so wurde das Barometer so weit geneigt, dass die Flüssigkeit fast bis an die Verengung *v* oberhalb *a* stand, so dass damit der grösste Theil der angesammelten Luft nach *u* gedrängt wurde; darauf wurde mit einer feinen Stichflamme *u*, bei *v*, von *A B* abgeschmolzen, und damit die Hauptmasse der nachträglich noch eingedrungenen Luft aus der Vakuumkammer entfernt, ohne dass dieselbe noch einmal hätte geöffnet werden müssen. Auf diese Weise wurden die Barometer für die Messungen endgültig hergestellt.

e) **Die Quecksilberluftpumpe.**

Weiterer Auseinandersetzung bedarf es wohl nicht, dass die Erfindung der hahnlosen Töpler'schen Pumpe auf diesem Gebiet einen Fortschritt bedeutet, der nicht wohl geringer angeschlagen werden darf, als seiner Zeit Hermann Geisler's Erfindung der Quecksilberluftpumpe gegenüber den bis dahin allein gebräuchlichen Stiefelluftpumpen. Die verschiedenen und von verschiedenen Seiten angebrachten Verbesserungen, wie das Vermeiden

der Schliffe, oder das zuerst von Bessel-Hagen [1]) auf die Töpler'sche Pumpe übertragene, die Kugel seitlich umklammernde Rohr, das die Stösse des luftgetragenen Quecksilbers wesentlich bricht, und nicht weniger die neuerdings, wir wissen nicht auf wessen Angabe hin, am oberen Ausgang der Kugel angebrachte Erweiterung, haben zwar der Pumpe einen wesentlichen Teil ihrer Zerbrechlichkeit genommen; immerhin ist dieselbe auch noch in heutiger verbesserter Gestalt ein Instrument, das man ungeübteren, jüngeren Fachgenossen nur mit einer gewissen Zaghaftigkeit anvertraut, zumal die Pumpe, wenn sie einmal zerbrochen ist, meist nur von der kundigen Hand eines geübten Glasbläsers und nicht im Laboratorium selbst geflickt werden kann.

Aber auch für den Geübteren bietet das Arbeiten mit der Pumpe mancherlei Unbequemlichkeiten; das Heben und Senken des schweren Quecksilbergefässes mit dem ununterbrochenen Drehen der Kurbel, das Klappern der Sperrvorrichtung u. s. w. machen das Arbeiten unerfreulich. Dazu klemmt sich beim Herunterlassen des Quecksilbers gern der weite Gummischlauch, so dass man denselben meist in Akrobatenstellung mit einem Fuss zu winkelloser Rundung dirigiren muss. Ebenso ist das Reinigen, und nur bei makelloser Reinheit kann die Höhe der Leistungsfähigkeit erreicht werden, ein langwieriges und für den Bestand der Pumpe nicht unbedenkliches Geschäft; auch macht die Menge des anzuwendenden Quecksilbers, wie der Preis des Apparates selbst das Arbeiten damit kostspielig; und weiter nimmt das Evakuiren jedes einigermassen grösseren Apparates ziemlich lange Zeit in Anspruch.

Alle diese aus dem täglichen Gebrauch mehrerer Exemplare geschöpften Ausstellungen besagen ja über

[1]) Bessel-Hagen, Wiedemann Annal. Bd. 12. 1881. pag. 425.

den tatsächlichen Wert des Instrumentes nichts — derselbe bleibt dadurch ganz unangefochten — sie bezeichnen nur kleine Mängel, die in ihrer Gesammtheit es aber doch wünschenswert erscheinen lassen, ein anderes Instrument zu besitzen, das bei gleicher Leistungsfähigkeit die gerügten Mängel nicht zeigt.

Neben dem Verdrängungsprincip, wie es in der Geisler'schen und der Töpler'schen Pumpe zur Anwendung gelangt, ist seit längerer Zeit schon ein anderes, das des eigentlichen Aussaugens durch fallende Flüssigkeiten, in Gebrauch, wie dasselbe in der bekannten Bunsen'schen[1]) kleinen Filtrirvorrichtung, wo die fallende Säule einer zu filtrirenden Flüssigkeit direct am Trichter selbst saugt, oder das aus einer hoch in eine tieferstehende Flasche fallende Wasser zum Saugen benutzt wird, angewendet wurde. Für die Herstellung von eigentlichen Luftpumpen ist dieses Princip, und zwar schon vorher von Sprengel[2]), sowohl für Wasser als auch für Quecksilber benutzt worden.

Die Vorzüglichkeit der Sprengel'schen[3]) Wasserluftpumpen ist allgemein anerkannt, wir haben hier von diesen nicht weiter zu sprechen; anders ist es mit der Quecksilberluftpumpe. Wie Bessel-Hagen[4]) das ganz richtig sagt, gestattet zwar die Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe der Theorie nach jede beliebige Verdünnung zu erreichen, jedoch hat sie einen grossen Uebelstand, den übrigens Sprengel[5]) selbst schon betont; bei dem Versuch nämlich, auch nur einigermassen schnell zu arbeiten, staut sich das Quecksilber im Fallrohr, und

[1]) Bunsen, Liebig, Annal. Bd. 148. 1868, pag. 269.
[2]) Sprengel, London, Chem. Soc. Journ. Bd. 3. 1865, pag. 9.
[3]) Sprengel, Annal. Chem. u. Pharm. Bd. 167. 1873. pag. 62.
[4]) a. a. O. pag. 426.
[5]) London, Chem. Soc. Journ. Bd. 3. 1865, pag. 15.

damit ist die Wirksamkeit der Pumpe unterbrochen; um dies zu vermeiden, muss stets sehr langsam gearbeitet werden, wobei das Evakuiren so langsam nur fortschreitet, dass die Pumpe für die Praxis nicht wohl verwendbar ist.

Von Babo[1]) und Gimmingham[2]) haben nicht ohne einigen Erfolg versucht, diesen Uebelstand zu heben, jedoch dabei ihren Apparaten einen so hohen Grad von Zerbrechlichkeit erteilt — Gimmingham z. B. erreicht seinen Zweck durch Anwendung mehrerer Fallrohre — dass auch der verbesserte Apparat für die Praxis sich wenig eignet.[3])

Bei dem Apparat, den wir weiter unten eingehend beschreiben werden, sind die Mängel sowohl der Töpler'schen als auch der Sprengel'schen Anordnung zu vermeiden versucht worden. Die Pumpe ist klein und handlich, wenig zerbrechlich und billig, gebraucht sehr wenig Quecksilber und ist so einfach konstruirt, dass jeder nicht ganz ungeübte Praktikant, etwa mit Ausnahme des Luftfanges, den man besonders beim Glasbläser beziehen kann, sie sich selbst vor der Lampe blasen kann, und arbeitet bei richtig gewählten Verhältnissen noch dazu erheblich schneller wie die Töpler'sche Pumpe.

Das Princip ist das der Sprengel'schen Pumpe, durch fallendes Quecksilber wird die Luft mitgerissen.

---

[1]) v. Babo Ber. d. Naturf. Ges. z. Freiburg i/B. Bd. 7. 1880. pag. 350.

[2]) Gimmingham, Roy. Soc. Proc. Bd. 25. 1877. pag. 396.

[3]) Eine nicht unvollständige, wenn auch etwas gefärbte Geschichte der Quecksilberpumpen giebt Sylvanus P. Thompson, The developement of the Mercurial Air-Pump. London 1888 E. and F. N. Spen.

Dem Zuflussrohr des Quecksilbers ist ein Rohrstück eingeschmolzen, dessen Durchmesser um ein weniges geringer als der des Fallrohrs gewählt ist; dadurch wird es vermieden, dass das Quecksilber im Fallrohr sich staut, es kann also beliebig schnell gearbeitet werden und ist damit der hauptsächlichste der in der Sprengel'schen Anordnung bedingten Fehler, das langsame Fortschreiten des Evakuirens, gehoben.

Die Pumpe, Tafel 5, ganz aus Glas gefertigt, besteht aus dem eigentlichen Pumpenkörper *K*, vom äusseren Durchmesser 24 mm. bei etwa 1,5 mm. Wandstärke und 95 mm. Gesammtlänge; etwa 60 mm. über dem unteren Ende desselben mündet spitzwinklig bei *c* das knieförmig gebogene Zuleitungsrohr *cd'* ein, das aus gewöhnlichem Biegerohr von ± 9 mm. äusserem Durchmesser hergestellt ist und bis zur Biegung eine Länge von etwa 100 mm. hat; demselben ist etwa 40 mm. von der Ausmündung bei *d* das schon erwähnte engere ± 30 mm. lange, etwa 2 mm. im Lichten weite Einströmungsrohr *d, f* eingeschmolzen; *a, b* trägt oben bei *b* das rechtwinklig abgebogene Rohr *g, h*, an welches bei *h* der auszupumpende Apparat angeschmolzen werden kann. Oberhalb *g* ist noch ein abgekürztes Manometer *M* aufgesetzt und weiter seitlich noch ein Geisler'sches Rohr *S*, das als Vakuumprüfer zu dienen bestimmt ist; letztere beiden Vorrichtungen sind natürlich nur von nebensächlicher Bedeutung. Bei *a* führt aus *k* das 1250 mm. lange, etwa 3,5 mm. im Lichten weite, Fallrohr in die weithalsige etwa 45 mm. im Durchmesser haltende Vorlegeflasche *k, l*, die bei *m* das nach unten gebogene Abflussrohr *m, n* trägt. Das Rohr *c, d'* ist mittelst eines dickwandigen Gummischlauches mit dem Durchmesser 12 mm. bei 4 mm. Wandstärke (sog. Pumpenschlauch) mit dem etwa 300 ccm. haltenden Quecksilberreservoir

von bekannter Form verbunden, welches auf einem beweglichen Holzschlitten aufsitzt. Das ist die ganze Pumpe.

Von welcher ausserordentlichen Bedeutung für die Schnelligkeit des Evakuirens die Länge des Fallrohres ist,[1]) möge die Mitteilung der beiden folgenden Versuche lehren; es wurde in beiden Fällen ein Kolben von 250 ccm. ausgepumpt und in beiden Fällen das Reservoir *R* auf der gleichen Höhe gehalten, nur die Länge des Fallrohres war durch Anschmelzen eines Glasstückes verändert worden.

Versuch I.

Länge des Fallrohres 920 mm.
4^h 8^m Apparat Luft gefüllt
5^h 35^m Barometer oben 744,5
„ unten 5,0
Luftdruck 739,2 739,5
Zeitdauer 87 Min. Druck im Apparat 0,3 mm.

Versuch II.

Länge des Fallrohres 1240 mm.
2^h 47^m Apparat Luft gefüllt
3^h 09^m Barometer oben 745,0
„ unten 6,0
Luftdruck 739,2 739,0
Zeitdauer 22 Min. Druck im Apparat 0,2 mm.

Bei einer Verlängerung des Fallrohres um 320 mm. wurde die Leistungsfähigkeit des Apparates in Betreff der Zeitdauer also um das Vierfache gesteigert, bei

---

[1]) Es ist, so weit uns bekannt, diese Tatsache verwunderlicher Weise bisher immer übersehen worden, wir fühlen uns um so mehr veranlasst dieselbe hier zu betonen und mit Beispielen zu belegen.

einer noch weiter gehenden Verlängerung kann zwar noch etwas an Zeit gewonnen werden, jedoch verliert der Apparat dabei so viel an Handlichkeit, dass der Vorteil dadurch aufgewogen wird.

Wie wir schon oben sagten, macht Bessel-Hagen [1]) die richtige Bemerkung, dass der Theorie nach bei Pumpen nach dem Sprengel'schen Princip jeder beliebige Verdünnungsgrad zu erreichen sei, vorausgesetzt nur, dass das Quecksilber, welches stets von Neuem das Fallrohr der Pumpe durchfliesst, nicht selbst etwa kleine Mengen von Luft aus der Atmosphäre mitfortreisst und in die zu entleerenden Räume zurückführt.

Diese Bemerkung ist vollauf berechtigt.[2]) Das Quecksilber, das beim Pumpen stets von einer *k, l* vorgelegten Flasche in das Reservoir *R* zurückgegossen werden muss, ist stets etwas lufthaltig, und es würde nicht möglich sein einen sehr weitgehenden Verdünnungsgrad

[1]) a. a. O. pag. 426.

[2]) Das Gleiche gilt bis zu einem gewissen Grade übrigens auch für die Töpler'sche Pumpe. — Die von Bessel-Hagen angegebene Anordnung, nach der das Ausflussrohr erweitert und wieder nach oben umgebogen wird, können wir auch nicht für besonders glücklich halten, zum Mindesten wird durch diese Einrichtung, bei der das Quecksilber recht eigentlich mit der ausgetriebenen Luft durchwaschen wird, die Operation des Auspumpens erheblich verlangsamt. Wir haben diese Anordnung seit Langem durch eine Vorlegeflasche, von der auch bei unsern Pumpen gebrauchten Form, ersetzt und giessen das Quecksilber durch einen spitz ausgezogenen Trichter, der unter das Quecksilber des Reservoirs taucht, in dasselbe zurück, etwa nöthige Trockenvorrichtungen sind leicht anzubringen. Diese Anordnung hat den weiteren Vorteil, dass das Quecksilber das Ausflussrohr immer nur in einem Sinne durchströmt und nicht Gelegenheit findet, wie das sonst bei hochgradiger Verdünnung so gern der Fall, bei rückläufiger Bewegung die letzten kleinen Luftbläschen wieder mit in die Pumpe zurückzureissen.

zu erreichen, wollte man die Pumpe in der Form, wie wir sie bisher beschrieben haben, anwenden. Es musste also dahin gestrebt werden, Einrichtungen anzubringen, die nach Möglichkeit ein Berühren des Quecksilbers mit Luft ausschliessen. Diese sollen in Nachstehendem beschrieben werden.

Zunächst wurde dem Einflussrohr *c, d'* noch ein Luftfang vorgesetzt; dieser Luftfang[1] *L*, dessen Gesammtlänge *o, p* ± 150 mm. beträgt, besteht ebenso wie der Pumpenkörper aus einem etwa 24 mm. weiten Glasrohr, dessen oberes Fünftel etwas aufgeblasen ist und seitlich bei *q* ein engeres etwa 4 mm. im Querschnitt messendes, zur Spitze ausgezogenes dünnwandiges Rohr *q, r* trägt, die beiden anderen Fünftel sind behufs Ueberstreifen des Gummischlauches erheblich zusammenfallen gelassen, doch nicht mehr als bis zur Weite des Zuleitungsrohres. In dem oberen, weiteren Theil von *l* ist conaxial ein ebenfalls der Weite des Zuleitungsrohres entsprechendes Rohr eingeschmolzen, das etwa 75 mm. lang ist und an seinem unteren Ende bei *s* rund hakenförmig nach oben gebogen ist. Durch diese Einrichtung wird das Quecksilber gezwungen auf seinem Wege eine rückläufige Bewegung zu machen, wodurch ihm Gelegenheit geboten ist, sich von der mitgeführten Luft, soweit es sich nicht um

---

[1]) Die angegebene Form des Luftfanges rührt nicht von uns her, dieselbe wurde uns auf der Heidelberger Naturforscher-Versammlung von einem unserer, wenn wir nicht irren, russischen Freunde empfohlen und hat sich durchaus bewährt, die früher von uns angewandten Formen waren entschieden minderwertig, ebenso die von Crookes gebrauchten; leider vermögen wir nicht mehr den Namen desjenigen zu nennen, der uns denselben angerathen hat und bedauern wir es lebhaft den Ruhm diese wirklich vorzügliche Anordnung zuerst empfohlen zu haben nicht dem zuweisen zu können, dem er gebührt.

absorbirte Luft handelt, zu trennen; da die erstere meist an den Wänden entlang kriecht, so wird dieselbe in dem oberen, weiteren Teil aufgehalten und gesammelt.

Neben dem Anbringen des zum Vermeiden des Eindringens der mitgeführten Luft dem Pumpenkörper vorgeblasenen Luftfanges war noch darauf Rücksicht zu nehmen, dass auch sonst das Quecksilber möglichst wenig mit Luft in Berührung kam, was an zwei Stellen geschehen konnte, einmal beim Uebergang von k, l in die vorgelegte Flasche T, und zweitens beim Uebergiessen aus dieser Flasche in das Reservoir R.

Es war deshalb auf R ein Trichterrohr t, u aufgesetzt, dessen unteres Ende unter das Quecksilber tauchte und bei u hakenförmig so umgebogen war, dass es sich seitlich öffnete. Wäre es einfach gerade nach unten auslaufend gelassen, so wäre zu befürchten gewesen, dass etwa mitgerissene Luft besonders leicht in den Gummischlauch und damit in den Luftfang gelangen konnte; so aber floss das eingegossene Quecksilber mit einer geringen Richtung nach oben an die Wand von R und hatte dabei Gelegenheit, die Luft abzugeben.

Das Ausflussrohr m, n der vorgelegten Flasche k, l war so lang gewählt, dass es wiederum zur Verhütung von Luftzutritt bis auf den Boden von T, also ebenfalls unter Quecksilber, tauchte. Dadurch wurde aber, da man des schnelleren Arbeitens wegen stets mit zwei Vorlegeflaschen T arbeitete, das Wechseln derselben erschwert; um diesen Mangel zu heben wurde T nicht auf den Boden, sondern auf eine bewegliche Klappe gestellt, die um eine Achse drehbar auf der andern Seite einen Dorn trug, auf dem als Gegengewicht ein Cylinder aus Blei festgeschraubt werden konnte; dasselbe wurde so gestellt, dass es der mit Quecksilber gefüllten Flasche T eben das Gleichgewicht hielt.

Sollte die Pumpe in Tätigkeit gesetzt werden, so wurde, nachdem dieselbe gut getrocknet war, Quecksilber in das Reservoir getan, der Luftfang bei *r* geöffnet und der Schlitten, auf dem *R* sass, so weit als möglich in die Höhe gehoben; *R* wurde dann mit freier Hand noch weiter angehoben bis fast alle Luft aus dem Luftfang durch *r* ausgetrieben war. Um das möglichst vollkommen zu können, darf das Rohr *q, r* nicht höher reichen als die Biegung des Zuflussrohrs bei *d'*, wie das in der Zeichnung der Glasteile auf Tafel 5 dargestellt ist. — In der Hauptansicht der ganzen Pumpe auf derselben Tafel ist das unrichtig angegeben. — Dann wurde der verbindende Gummischlauch mit einer Klemme geschlossen, *R* wieder auf den Schlitten gesetzt und der Luftfang bei *r* zugeschmolzen. Auf die gleiche Weise wird auch, wenn sich bei längerem Gebrauche zu viel Luft angesammelt hat, dieselbe wieder aus dem Luftfange entfernt. Ist der Luftfang mit Quecksilber gefüllt, so kann man entweder mit einer Wasserpumpe vorpumpen, oder direkt mit der Quecksilberpumpe selbst arbeiten. Soll das Erstere geschehen, so ist vorher zwischen *g* und *h* ein Stutzen anzublasen, der einen Hahn [1]) trägt, welcher, hat die Wasserpumpe ihren Dienst geleistet, geschlossen wird; dann ist nur nötig die Klemme am Gummischlauch zu lösen, und das Spiel der Pumpe beginnt von selbst. Soll der Gebrauch einer Wasserpumpe vermieden werden, so muss, wenn der Luftfang gefüllt ist, *R* wieder mit freier Hand möglichst hoch gehoben werden; dann wird die Klemme am Schlauch geöffnet, und das Quecksilber strömt mit grosser Gewalt in den Pumpenkörper und reisst beim Fallen so viel Luft mit, dass bei nicht

[1]) Ueber absolut dichte Hähne mit Quecksilberverschluss wird weiter unten noch Mitteilung gemacht werden.

zu grossen Apparaten ein etwa zweimaliges Ueberschütten des in *T* gesammelten Quecksilbers genügt, ein Vakuum zu erreichen, das dem mit der Wasserpumpe erzielten entspricht. Das Reservoir *R* wird wieder auf den Schlitten gesetzt und nun so regulirt, dass die Pumpe ihre grösste Leistungsfähigkeit erreicht; dieselbe ist nicht für alle Apparate ganz gleich, sie hängt ab von dem Druck, mit dem das Quecksilber durch das eingeschmolzene Rohr *d, f* fliesst, ist aber für jedes Exemplar leicht festzustellen; der verschiebbare Schlitten erleichtert die Aufgabe. Ist der Punkt gefunden, so wird in der Weise weiter gepumpt, dass, wenn die eine Vorlegeflasche *T* gefüllt ist, der Pumpende dieselbe mit der einen Hand festhält, mit der andern Hand die zum Wechseln bereite, zweite Flasche ergreift und mit derselben einen leisen Druck auf die bewegliche Klappe ausübt; dieselbe giebt nach, senkt sich, und erlaubt, die gefüllte Flasche ohne sie zu neigen, unter *u* fortzuziehen; gleichzeitig wird die zweite Flasche unter *u* geschoben, was durch den löffelförmigen Fortsatz *v* am Hals derselben erleichtert wird, die gefüllte Flasche wird langsam gehoben, die Klappe giebt wiederum nach, und ohne dass das Pumpen unterbrochen worden ist, und ohne dass ein Kügelchen Quecksilber dabei verloren gegangen, ist der Wechsel geschehen. *T* wird durch *t, u* in *R* entleert und ist zu neuem Austausch bereit. Die ganze Operation kann vollzogen werden, indem der Pumpende auf einem Schemel vor dem Apparate sitzt.

Mit dieser Pumpe sind die früher beschriebenen Apparate und Barometer luftleer gepumpt worden, es war deshalb von Interesse zu erfahren, ein wie weit getriebenes Vakuum mit dieser einfachen Vorrichtung erreicht werden konnte; wir wählten dazu die volumetrische Methode. Das zusammen zu pressende Volumen

betrug 300 ccm.; dasselbe wurde bis auf 0,01 ccm. zusammengepresst; der Druck, unter dem dasselbe dann stand, betrug 0,5 mm.

Bezeichnen wir mit P den unbekannten zu ermittelnden Druck, der in dem Apparat herrschte, mit p den abgelesenen Druck von 0,5 mm., mit v das zusammengepresste Volumen von 0,01 ccm., mit V das ursprüngliche Volumen von 300 ccm., so ist offenbar:

$$P.\ V = p.\ v$$

$$P = \frac{p.\ v}{V}$$

$$P = \frac{0,5}{100.\ 300}$$

$$P = \frac{0,5}{30000}$$

Es war also mit der Pumpe eine Verdünnung bis auf 0,000015 mm. = $^1/_{50}$ Milliontel Atmosphäre erreicht worden.

Bei den Bestimmungen der Dampfspannkraft mittelst der statischen Methode ist es eine der Hauptaufgaben, darauf zu denken, dass die Barometerkammern in ihrer ganzen Länge vollkommen gleichmässige Temperatur haben, das zu erreichen wurde in dem, in Folgendem beschriebenen

f) Apparat für Tensionsbestimmungen

versucht.

Bei physikalischen Arbeiten ist es in neuerer Zeit, und das mit Recht, gebräuchlich, bei Herstellung eines Apparates, in dem irgend ein Körper einer möglichst gleichmässigen Temperatur ausgesetzt werden soll, darauf Bedacht zu nehmen, dass nicht der Körper selbst

direkt durch Erhitzung, sondern dass vielmehr in einem Vorheizkasten Flüssigkeit auf die gewünschte Temperatur gebracht wird, und durch Strömung dann die Wärme dem Untersuchungsobjekt zugeführt werde; derart haben z. B. Henrichsen,[1]) Roth[2]) und Chappuis[3]) gearbeitet. Auch der von uns angewandte, in Tafel 6 dargestellte Apparat, war nach dem gleichen Princip konstruirt und bestand im wesentlichen aus 2 Teilen, dem Vorheizkasten N° 1 und dem kupfernen Wasserbade N° 2, welche beide durch eine doppelte, mittelst Messingverschraubung zusammengehaltene, kupferne Rohrleitung R_1 und R_2 von je dem Durchmesser 5 cm. und einer Länge von etwa 140 cm. verbunden waren. Den Vorheizkasten N° 1 stellte ein oben und unten geschlossener Cylinder *a, b, c, d* vom Durchmesser 35 cm. und der Höhe 70 cm. dar, in dessen Achse ein offenes Heizrohr *e, f* vom Durchmesser 6 cm. eingelötet war, das nach doppelter Biegung bei *g* in den umhüllenden Blechmantel *h, i, k, l* mündete, um bei *m* als Abzugsrohr denselben wieder zu verlassen. Auf dem oberen Deckel *c, d* des Cylinders waren 2 Stutzen aufgelötet, von denen der weitere *o* einen Thermoregulator *r*, der weiter unten noch zu beschreiben ist, und das Thermometer *s* trug, während durch den zweiten Stutzen *p* ein weiteres Glasrohr *q* bis fast auf den Boden geführt war. Ausserdem trug der Cylinder noch einen Wasserstandsanzeiger *t* und einen Abflusshahn *u*, dazu noch am Boden zum völligen Entleeren den Ablauf *v*. R_1 verlässt oben, vorn, rechts bei *w*, R_2 unten, hinten, links bei *x* N° 1, und mündet R_1 wiederum oben, vorn, rechts und R_2 unten, hinten,

---

[1]) Henrichsen, Wiedemann Annal. Bd. 8. 1879, pag. 87.
[2]) Roth, ebenda. Bd. 11. 1880, pag. 8.
[3]) Chappuis, ebenda. Bd. 12. 1881, pag. 167.

links in N° 2; R_1 und R_2 trugen noch in je einem aufgelöteten Stutzen die Thermometer T_1 und T_2.

N° 2, das kupferne Wasserbad, wurde in zwei verschiedenen Formen, α für die Vorversuche, β für die definitiven Bestimmungen, angewandt. Der Einfachheit wegen haben wir, da die Dimensionen bei beiden die gleichen waren, beide auf einer Zeichnung vereinigt.

N° 2 α war eine kupferne Säule von quadratischer Grundfläche mit der Seitenlänge 18 cm. und der Höhe 40 cm., von allen Seiten geschlossen, die oben und unten an angegebener Stelle die festgenieteten Rohrleitungen R_1 und R_2 trug, dazu auf der rechten und linken Seite je 3 Stutzen zum Einführen von 6 Thermometern. Diese Stutzen waren in der Weise angeordnet, dass die Temperatur nicht nur, wie aus der Zeichnung ersichtlich, in verschiedenen Höhen, sondern auch durch wechselständige Anordnung von t_1, t_3, t_5 wie von t_2, t_4, t_6, sowohl im vorderen als im hinteren Teile des Apparates je an 3 Stellen gemessen wurde.

Bei den endgültigen Bestimmungen mit N° 2 β fehlten die sechs seitlichen Stutzen mit den Thermometern, die vordere und die hintere Kupferwand war durch zwei zwischen Messingrahmen und Gummipackung — letztere war, um ein Ankleben derselben beim Erwärmen an die Messingrahmen zu verhindern, von denselben durch Packpapiereinlagen getrennt — je mit 20 Flügelmuttern festgehaltene Spiegelscheiben ersetzt. In der Diagonale der Decke waren drei ebenfalls zur Einführung von Thermometern dienende Stutzen angebracht, während der Boden in der von rechts nach links laufenden Halbierungslinie deren zwei weitere, zur Einführung der Barometer bestimmte, trug.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass wir das Princip strömender Flüssigkeit, um im ganzen Beobach-

tungsraum eine gleichmässige Temperatur zu erzielen, anwandten; die folgenden aus einer grösseren Reihe von Versuchungen gewählten Beispiele mögen beweisen, dass das Strömen allein nicht genügt, den gewünschten Zweck zu erreichen.

Die 6 Thermometer zeigten des Morgens, nachdem der Apparat während der Nacht mit Wasser gefüllt gestanden hatte, folgendes an

Zeit: $8^h\ 03^m$		
2. III.	t_1	= 15,6 °C.
	t_2	= 15,8 „
	t_3	= 15,6 „
	t_4	= 15,6 „
	t_5	= 15,6 „
	t_6	= —

Es war also genügend gute Uebereinstimmung an den Thermometern und gleichmässige Temperatur im ganzen Apparat vorhanden.

Von den innerhalb der nächsten 24 Stunden erhaltenen Beobachtungsreihen wollen wir nur 3 mitteilen:

Zeit: $9^h\ 30^m$			Zeit: $5^h\ 20^m$		
	s in N° 1	= 32,2 °C.		s in N° 1	= 68,3 °C.
2. III.	t_1	= 30,5 „	2. III.	t_1	= 67,2 „
	t_2	= 29,3 „		t_2	= 66,7 „
	t_3	= 28,3 „		t_3	= 66,6 „
	t_4	= 27,0 „		t_4	= 66,6 „
	t_5	= 26,3 „		t_5	= 66,3 „
	t_6	= 25,2 „		t_6	= 66,2 „

Zeit: $9^h\ 30^m$		
	s in N° 1	= 23,8 °C.
3. III.	t_1	= 22,7 „
	t_2	= 22,0 „
	t_3	= 22,4 „
	t_4	= 22,4 „
	t_5	= 22,3 „
	t_6	= 22,2 „

Die Zahlen zeigen uns, dass durch Strömen allein es nicht gelingt, dem ganzen Apparat eine gleichmässige Temperatur zu erteilen.

Neben dem, dem obigen Apparat zu Grunde liegenden Gedanken, das Strömen der Flüssigkeit zum Ausgleich der Temperatur zu verwenden, wurde früher besonders der gleiche Zweck durch Anwendung sogenannter Rührwerke zu erreichen gesucht. Dieselben haben aber den wesentlichen Nachteil, dass sie, da sie im Bade selbst angebracht und am besten durch ein mechanisches Triebwerk in Bewegung gehalten werden, beim Beobachten durch die fast unvermeidliche Erschütterung stören, es wurde also von der Anbringung eines solchen abgesehen.

Die gesammten Beobachtungsreihen zeigten sehr viel besser, als das aus den wenigen mitgeteilten Daten ersichtlich, dass mit Zunehmen der Temperatur die Differenzen von t_1 und t_6 geringer wurden. Es war leicht zu schliessen, dass auch durch eine mechanische Verstärkung der Strömung das Gleiche erreicht werden könnte, und in der Tat gelang es bald mit sehr einfachen Mitteln, die Temperaturunterschiede vollkommen auszugleichen.

Durch den Stutzen p in N° 1 der Tafel 6 wurde das etwa 10 mm. im Lichten weite Glasrohr q bis fast auf den Boden des Vorheizkastens derart geführt, dass die untere Oeffnung sich in nächster Nähe der Ausströmungsöffnung x von R_3 befand. Das obere Ende des Rohres wurde mit einem, sonst für die Glasbläserlampe benutzten Wassertrommelgebläse in Verbindung gesetzt und Luft hindurch gepresst. Die im Wasser aufsteigenden Luftblasen genügten vollständig, die Strömung soweit zu verstärken, dass nun eine gleichmässige, einheitliche Temperatur im ganzen Apparat erzielt wurde, wie das die folgenden Zahlen beweisen.

Vor dem Durchleiten von Luft:

Zeit: $4^h\ 0^m$	t_1	= 48,5 °C.
27. III.	t_2	= 48,4 „
	t_3	= 48,3 „
	t_4	= 48,2 „
	t_5	= 48,2 „
	t_6	= 48,1 „

Nach dem Durchleiten von Luft:

Zeit: $4^h\ 30^m$	t_1	= 48,4 °C.	$9^h\ 30^m$	t_1	= 73,9 °C.
27. III.	t_2	= 48,5 „	27. III.	t_2	= 74,0 „
	t_3	= 48,5 „		t_3	= 74,0 „
	t_4	= 48,4 „		t_4	= 74,0 „
	t_5	= 48,5 „		t_5	= 74,1 „
	t_6	= 48,5 „		t_6	— 74,0 „

Zeit: $12^h\ 30^m$	t_1	= 38,7 °C.
28. III.	t_2	= 38,8 „
	t_3	= 38,8 „
	t_4	= 38,7 „
	t_5	= 38,8 „
	t_6	= 38,8 „

Die hierbei benutzten Thermometer waren sog. Geisler'sche Normalthermometer mit $^2/_{10}$ Teilung auf Milchglasscala; diese Art Thermometer hat neben dem Vorteil leichten und schnellen Ablesens bei feineren Temperaturbestimmungen doch recht erhebliche Nachteile, welche auch das Schwanken der Ablesungen erklären.

Zu bemerken bleibt noch, dass die durch den Lufttritt hervorgebrachten Erschütterungen bei den von uns gewählten Verhältnissen des Apparates nicht in dem Masse starke sind, dass sie den Ablesungen auch mit dem Kathetometer hinderlich wären.

Um Temperaturen auch über 100° noch mit in den Bereich unserer Untersuchungen ziehen zu können, haben wir auch die Wirksamkeit des Apparates bei einer

Füllung mit Leinöl untersucht, jedoch trotz langer und eingehender Versuche mit durchaus unbefriedigendem Erfolg.

Neben der Aufgabe, die Barometerkammer ihrer ganzen Ausdehnung nach auf eine gleichmässige Temperatur zu bringen, tritt aber an den, der sich mit Tensionsbestimmungen abgiebt, noch die weitere heran, die gleiche Temperatur in dem ganzen Apparat eine Zeitlang konstant zu halten. Dazu dient ein

g) Thermoregulator.

Thermoregulatoren, die sich für solche Zwecke eignen, sind unter anderem besonders von Kemp,[1] Bunsen,[2] Reichert,[3] Andreae,[4] und Lothar Meyer,[5] angegeben worden; sie beruhen auf dem Princip, dass sie sich in der die Wärme abgebenden Materie selbst befinden und dass durch das mit wechselnder Temperatur sich ändernde Niveau der regulirenden Flüssigkeit, Quecksilber, die Gaszufuhr, und damit die Wärmezufuhr, geändert wird.[6]

Der von uns construirte Thermoregulator, Tafel 3, Fig. 2, beruht noch in Besonderem auf dem Andreae'schen Princip und schliesst sich auch der Form, die derselbe wählte, eng an; seinen Platz im Tensionsapparat giebt

---

[1]) Kemp, Chem. Gazette. London 1850. N⁰ 182.

[2]) S. Desaga, Dingler's polytechn. Journal. Bd. 143. 1857. pag. 342.

[3]) Reichert, Poggend. Annal. Bd. 144. 1872. pag. 467.

[4]) Andreae, Wiedemann Annal. Bd. 4. 1878. pag. 614.

[5]) Lothar Meyer, Deutsch. chem. Gesell. Ber. Bd. 16. 1883. pag. 1087.

[6]) Eine sehr verdienstvolle und in hohem Grade vollständige Zusammenstellung aller bisher konstruirten Thermostaten giebt H. Hammerl, Carl's Rep. Bd. 18. 1882.

r, r, r Tafel 6 an. Ein U-förmig gebogenes, beiderseits offenes Glasrohr trägt an seinem längeren Schenkel ein kurzes Ansatzstück, das Gasableitungsrohr *g*; dieser Schenkel ist an seinem oberen Ende durch eine Messinghülse *M* geschlossen, durch welche ein engeres, knieförmig gebogenes Glasrohr *C D* führt, das auf der oberen Hälfte seines lotrechten Schenkels eine willkürliche, gleichmässige Teilung trägt, die auf die Marke *a, b* am oberen Ende des längeren Schenkels des weiteren Rohres eingestellt werden kann. Längs der Teilung trägt *C D* eine Zahnstange, in die ein in der Messinghülse befindliches Zahnrad einpasst, das, durch die Kurbelscheibe *K* in Bewegung gesetzt, erlaubt, *C D* in jeder beliebigen Höhe leicht und genau einzustellen. Am unteren Ende trägt die Zahnstange einen mit Leder umwickelten Stempel *St*, der das U-förmige Glasrohr luftdicht abschliesst; unter demselben ist in das Gaszuleitungsrohr *C D* ein kleines Loch gebohrt, damit die Gaszufuhr auch bei völligem Abschliessen der unten schiefgeschliffenen Öffnung bei *D* nicht völlig abgeschnitten werden kann, wie das bei vielen der erwähnten Apparate auch Gebrauch. Eine federnde Falle *f*, die an der Messinghülse *M* in die Zahnlücke einpasst, hält *C D* in jeder gewünschten Stellung durchaus fest, so dass auch bei den fortwährenden Erschütterungen des ganzen Tensionsapparates die einmal gewählte Stellung inne gehalten wird.

Fig. 3, Tafel 3, giebt die Vorderansicht des Apparates wieder.

Der obere Rand des kürzeren Schenkels am U-förmigen Rohr ist ein wenig umgestülpt und wird an dieser Stelle von einem oben gewulsteten Gummiring *u* der Fig. 4, Tafel 3, umschlossen. Am besten wählt man dazu den unteren Teil eines Saugpfropfens für Kinderflaschen. Um denselben bewegt sich frei eine kräftige,

mit nach unten stehendem, vorspringendem geripptem Rand versehene Messinghülse, Tafel 3, Fig. 4. *m*, die aussen ein Gewinde trägt, über welches ein oben mit gleichartigem Rande versehener Messinghut m_1 geschraubt werden kann. Von Vorteil ist es noch zwischen beide Schenkel des U-Rohres ein, ein wenig zu grosses, an beiden Seiten rund eingefeiltes Stück Kork einzuklemmen und an dieser Stelle die Schenkel mit einem Bindedraht kräftig zusammen zu binden. Der ganze Apparat gewinnt dadurch bedeutend an Festigkeit.

Soll der Apparat in Gebrauch genommen werden, so wird derselbe bis etwa 4 cm. unter dem umgestülpten Rand mit Quecksilber gefüllt und darauf noch etwa 2 cm. der Flüssigkeit, deren Dampfspannkraftsänderung den eigentlichen Regulator abgeben soll, aufgefüllt. Das Rohr wird schräg gestellt, so dass es randvoll erscheint und in dieser Stellung ein gut passender Kork ebenfalls etwa 2 cm. weit hineingetrieben; derselbe wird am Rande gerade abgeschnitten und der Hut fest über die Messinghülse geschraubt. Dieser Verschluss hält, wie leicht einzusehen, sehr gut dicht, löst sich ohne Schwierigkeit und ist wegen des trennenden Kautschukringes für das Glas ungefährlich.

Wie ersichtlich, muss ein solcher Regulator fast für die ganze Temperaturscala zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt des Quecksilbers verwendbar sein. Man hat nur nötig mit den betreffenden Flüssigkeiten zu wechseln, was bei der einfachen Art des Verschlusses weder Mühe noch Zeit erfordert. Bedacht zu nehmen ist darauf, dass durch die vorliegende Quecksilbersäule der Verdampfungspunkt je nach der Ausdehnung, die man dem ganzen Apparat gegeben hat, mehr oder minder erhöht wird; es ist daher nötig, Flüssigkeiten zu wählen, deren Siedepunkt unterhalb der festzuhaltenden Tempera-

tur sich befindet, weil sonst nicht die Aenderung der Dampfspannung, vielmehr die Ausdehnung der Flüssigkeit reguliren würde.

Ist der Apparat ordnungsmässig beschickt, so gelingt es auch bei grösseren Flüssigkeitsmengen — wir arbeiteten mit 35 Ltr. Wasser — die Temperatur stundenlang auf 0,1°C. konstant zu erhalten.

Die auf dem Gaszuleitungsrohr angebrachte Teilung bietet einmal den Vorteil, dass man mit dem Wechsel der Temperatur in möglichst gleichmässigen Intervallen fortschreiten kann; und weiter, dass man unschwer eine einmal gewonnene Temperatur, was für manche Untersuchungen von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit, wieder gewinnen kann, indem man einfach auf denselben Teilstrich wieder einstellt.

Wie weit das gelingt, möge folgende Stelle aus unserem Tagebuche zeigen, die gleichzeitig für die zu erreichende Konstanz der Temperatur die Belege beibringt.

28. Juli.

$11^h\ 10^m$	=	Temperatur	84,5 °C.	Teilstrich	14.
$12^h\ 22^m$	=	„	84,5 °C.	„	14.
$2^h\ 05^m$	=	„	84,5 °C.	„	14.

Der Apparat wurde ausser Tätigkeit gesetzt, das Gasleitungsrohr auf den 0-Punkt gestellt und am andern Morgen beim Ingangsetzen des Apparats wieder auf Teilstrich 14 eingestellt.

29. Juli.

$10^h\ 0^m$	Temp.	84,4 °C.	Teilstrich	14.
$11^h\ 10^m$	„	84,4 °C.	„	14.

Es konnte also bis auf 0,1° die gleiche Temperatur durch Einstellung des Gaszuleitungsrohres mittelst Zahnstabes, Teilung und Marke wieder erhalten werden, ein bei der rohen Art der Einstellung recht befriedigendes

Resultat; vorauszusetzen ist dabei natürlich, dass in beiden Fällen der Gasdruck ziemlich der gleiche ist.

Von dem Einfluss des wechselnden Luftdruckes ist jedoch auch dieser Regulator nicht völlig unabhängig.

Wir haben in dem Vorstehenden über die Methoden und Apparate berichtet, die uns für die Tensionsbestimmungen gedient haben, und wollen nunmehr

II. die Beobachtungen

mitteilen, die in diesen Apparaten ausgeführt wurden.

Die Säuren, deren Tension nach der Methode des Herrn Landolt zu prüfen waren, sind Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure und Isovaleriansäure. Die sämmtlichen Säuren, wie auch alle anderen später verwendeten Stoffe, wurden in bester Qualität von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und nach scharfem Trocknen — allerdings wurden dabei Gewaltmittel, wie Phosphorsäureanhydrid für Ameisensäure[1]), vermieden — noch einer besonderen, für jede passende Reinigung unterzogen. Ueber die Art derselben wird in jedem Falle besonders berichtet werden. Die Ablesungen am Tensions-Barometer geschahen bald mit blossem Auge, bald mit, sei es mit Fernrohr, sei es mit Augenspiegel, bewaffnetem. Die Barometerrohre waren auf dem Glase selbst geteilt, und wurde die Teilung jedesmal nach dem Gebrauch mit dem Kathetometer verglichen.

Thermometer wurden eine ganze Reihe verschiedener angewandt, und auch diese stets besonders mit den auf das Berliner Gasnormal bezogenen verglichen, so dass sich die endlichen Temperaturangaben stets darauf beziehen; auch über diese Korrektur wird bei jedem Stoffe besonders berichtet werden.

---

[1]) Vergl. hierzu Perkin, Chem. Soc. Journ. Bd. 45, 1884, p. 480 und G. C. Schmidt, Untersuchungen über die Dampfdrucke homologer Verbindungen. Zeitschrift f. physikal. Chemie. Bd. 7, 1891, p. 445.

Doch wollen wir an dieser Stelle schon die Korrektionstabelle für die 14 verschiedenen angewandten Thermometer, die teils zu den Messungen selbst, teils für den Vergleich gebraucht wurden und mit denen sämmtliche folgende Temperaturmessungen ausgeführt wurden, geben.

Tabelle 22.

Thermometerkorrektions - Tabelle.

N. Th. 1386.		N. Th. 817.		N. Th. 818.	
0° C.	— 0,06	50° C.	— 0,11	100° C.	+ 0,10
5	— 0,06	55	— 0,10	105	+ 0,05
10	— 0,06	60	— 0,09	110	0,00
15	— 0,07	65	— 0,08	115	— 0,05
20	— 0,07	70	— 0,07	120	— 0,10
25	— 0,08	75	— 0,06	125	— 0,15
30	— 0,08	80	— 0,05	130	— 0,20
35	— 0,09	85	— 0,05	135	— 0,25
40	— 0,09	90	— 0,04	140	— 0,30
45	— 0,10	95	— 0,03	145	— 0,35
50	— 0,10	100	— 0,02	150	— 0,40

N. Th. 1396.		N. Th. 827.		N. Th. 821	
150° C.	— 0,40	200° C.	+ 0,19	250° C.	+ 0,74
155	— 0,37	205	+ 0,19	255	+ 0,67
160	— 0,34	210	+ 0,20	260	+ 0,56
165	— 0,31	215	+ 0,20	265	+ 0,44
170	— 0,28	220	+ 0,21	270	+ 0,32
175	— 0,25	225	+ 0,22	275	+ 0,21
180	— 0,22	230	+ 0,22	280	+ 0,09
185	— 0,19	235	+ 0,23	285	— 0,03
190	— 0,16	240	+ 0,23	290	— 0,15
195	— 0,13	245	+ 0,24	295	— 0,26
200	— 0,10	250	+ 0,24	300	— 0,38

Tabelle 22 (Fortsetzung).

Th. K. V.		Th. K. VI.		Th. 2076.	
0° C.	0,00	0° C.	+ 0,10	0° C.	— 0,10
5	— 0,02	50	— 0,21	5	— 0,09
10	— 0,04	55	— 0,15	10	— 0,08
15	— 0,06	60	— 0,10	15	— 0,07
20	— 0,08	65	— 0,05	20	— 0,06
25	— 0,10	70	— 0,01	25	— 0,05
30	— 0,13	75	+ 0,04	30	— 0,04
35	— 0,15	80	+ 0,09	35	— 0,03
40	— 0,17	85	+ 0,13	40	— 0,02
45	— 0,18	90	+ 0,17	45	— 0,01
50	— 0,20	95	+ 0,22	50	0,00
100	— 0,20	100	+ 0,27	55	0,00

Th. 49.		Th. 50.	
0° C.	0,00	0° C.	+ 0,30
100	— 0,35	150	+ 0,40
105	— 0,29	155	+ 0,47
110	— 0,22	160	+ 0,55
115	— 0,16	165	+ 0,55
120	— 0,10	170	+ 0,52
125	— 0,02	175	+ 0,49
130	+ 0,07	180	+ 0,45
135	+ 0,12	185	+ 0,42
140	+ 0,16	190	+ 0,39
145	+ 0,20	195	+ 0,35
150	+ 0,24	200	+ 0,32

Tabelle 22 (Fortsetzung).

Th. K. I.		Th. K. II.		Th. 2080.	
50° C.	— 0,31	80° C.	— 0,22	100° C.	+ 0,40
55	— 0,30	85	— 0,25	105	+ 0,36
60	— 0,29	90	— 0,27	110	+ 0,32
65	— 0,28	95	— 0,28	115	+ 0,28
70	— 0,27	100	— 0,30	120	+ 0,24
75	— 0,25	105	— 0,27	125	+ 0,20
80	— 0,21	110	— 0,24	130	+ 0,16
85	— 0,17	115	— 0,21	135	+ 0,12
90	— 0,13	120	— 0,18	140	+ 0,08
95	— 0,09	125	— 0,15	145	+ 0,04
100	— 0,05	130	— 0,12	150	0,00
105	— 0,01	135	— 0,09	155	— 0,03
110	+ 0,02	140	— 0,06	160	— 0,06
115	+ 0,07	145	— 0,03	165	— 0,09
120	+ 0,11	150	0,00	170	— 0,12
125	+ 0,15			175	— 0,15
130	+ 0,18			180	— 0,18
135	+ 0,21			185	— 0,21
140	+ 0,24			190	— 0,24
145	+ 0,27			195	— 0,27
150	+ 0,30			200	— 0,30
155	+ 0,33			205	— 0,33

Die Beobachtungen wurden wiederum in allen Fällen in ein Koordinatennetz eingetragen, in dem 1° C. und 1 mm. durch je 1 cm. der Zeichnung ausgedrückt waren; das Papier, auf dem die Originalzeichnung ausgeführt wurde, war sog. Papier Quadrillé von L. Guiguet in Paris und erlaubte unter Anwendung einer Lupe, die Beobachtungen mit einer Genauigkeit von 0,2 mm. einzutragen, was nach den gewählten Verhältnissen einer Ablesungsgenauigkeit von 0,02 mm. entspricht. In den beigegebenen Kurventafeln sind die Zeichnungen wiedergegeben. Es sei noch besonders betont, dass stets

alle Beobachtungen mitgeteilt sind und nicht etwa nur ausgesuchte.

Der Luftdruck wurde an einem Barometer von Kramer in Freiburg i. B. abgelesen, dessen Scala und Angaben wiederholt geprüft, zu einer Korrektion keinen Anlass gaben.

Gehen wir nun zu einer Einzelbesprechung der Versuche über.

Ameisensäure.

Die zu diesen Versuchen angewandte Ameisensäure wurde so oft umkrystallisirt bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr veränderte, er lag dann bei 8,3° C. nach N. Th. 1386. Der Siedepunkt der Säure wurde bei 740 mm. und 16° C. nach N. Th. 817 zu 100,1 bis 100,3° C. bestimmt. Nach den Prüfungsbescheinigungen ist N. Th. 1386 bei

0° um 0,06 zu hoch

bei 50° um 0,10 zu hoch,

das ergiebt als Schmelzpunkt der Ameisensäure 8,2° C.

Normalthermometer N. Th. 817 zeigt bei

50° C. um 0,11 zu hoch

bei 100° C. um 0,02 zu hoch.

740 mm. bei 16° = 738,1 bei 0° giebt für den Siedepunkt bei 760 mm. eine Correction [1]) von + 0,82°; Mittel der Beobachtung 100,2 + 0,82 = 101,02. Es war also angewandt Ameisensäure vom Siedepunkt 101,0 und Schmelzpunkt 8,2. Als beste bisherige Bestimmung ist die von Perkin [2]) anzusehen, der den Siedepunkt der Ameisensäure mit 101,0° C. und den Schmelzpunkt mit 8,0° C. angegeben hat.

---

[1]) Vergl. Kahlbaum, der Einfluss des atmosphärischen Druckwechsels auf den Kochpunkt der Körper. Deutsch. Chem. Gesell. Ber. Bd. 29, 1886, pag. 3100.

[2]) Perkin, London, Chem. Soc. Journal. Bd. 45, 1884, pag. 480.

Bei der Prüfung der Glasteilung des Barometers entsprachen 699,95 mm. des Kathetometers 700 Teilstrichen der Glasscala, so. dass eine Korrektion dafür zu vernachlässigen war.

Das Tensionsbarometer befand sich während aller Versuche bis zum Teilstrich 630 mm. im Apparat; bei der Reduktion auf 0° wurde in Folge dessen für den unteren Teil der Quecksilbersäule bis 630 mm. die Temperatur T. K. als massgebend angenommen, während für den Teil über 630 die Temperatur des Apparates für die Korrektion zu Grunde gelegt wurde.

Das Barometer erwies sich bei einer Prüfung mit grosser und kleiner Kammer als völlig luftfrei, es war also eine Korrektur für eingeschlossene Luft nicht anzubringen.

In der folgenden Tabelle 23, in der wir zunächst die Originalbeobachtungen ohne jede Korrektur geben, zeigt:

T_1. = Temperatur des Wassers in R_1 (Vergl. Tafel 6).

T_2. = Temperatur des Wassers in R_2 (Vergl. ebenda).

Ba. o. = Stellung der oberen Kuppe im Tensionsbarometer.

Ba. u. = Höhe des Quecksilbers im Gefäss, abgelesen am Tensionsbarometer.

Temp. = Temperatur des Dampfes, gemessen in No 2, Tafel 6.

B. K. = den Luftdruck.

T. K. = Temperatur des den Luftdruck anzeigenden Quecksilbers.

B. K. red. = den auf 0° reducirten Luftdruck.

Ba. red. = die auf 0° reducirte Quecksilberhöhe im Tensionsbarometer.

Druck = den im Tensionsbarometer gemessenen Dampfdruck der Flüssigkeit.

Tabelle 23.

Ameisensäure (flüssig).

T_1.	T_2.	Ba. o.	Ba. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	Ba. red.	Druck
°C.	°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
15,6	15,6	784,3	64,9	15,6	747,0	14	745,3	717,6	27,7
17,0	17,0	782,1	65,0	17,1	746,7	14	745,0	715,0	30,0
16,2	16,2	782,2	65,0	16,2	745,5	15	743,7	715,3	28,4
18,2	18,2	779,3	65,3	18,2	745,1	15	743,3	711,7	31,6
19,7	19,7	777,0	65,7	19,7	744,9	17	742,9	708,9	34,0
21,3	21,3	774,5	65,9	21,3	744,7	18	742,5	706,3	36,2
25,0	25,0	768,0	66,8	25,0	744,7	19	742,4	698,7	43,7
14,8	14,8	783,1	64,9	14,8	745,0	15	743,2	716,3	26,9
22,6	22,6	775,1	65,9	22,6	748,1	16	746,2	707,0	39,2
24,2	24,2	773,3	66,1	24,3	749,1	16	747,2	705,0	42,2
37,2	36,9	743,0	69,5	37,1	748,2	14	746,5	671,4	75,1
36,6	36,2	745,3	69,3	36,5	749,3	16	747,4	673,7	73,7
35,1	34,9	749,8	68,8	35,1	749,5	17	747,4	678,6	68,8
34,6	34,3	751,0	68,6	34,5	749,5	17	747,4	680,0	67,4
34,0	33,8	753,1	68,5	33,9	749,9	18	747,7	681,2	65,5
32,3	32,2	759,0	67,9	32,1	750,9	14	749,2	689,0	60,2
41,5	41,1	717,7	72,5	41,4	735,4	15	733,6	643,1	90,5
22,7	22,5	760,1	67,8	22,7	731,4	14	729,7	690,4	39,3
28,5	28,2	743,0	69,7	28,5	724,7	15	722,9	671,2	51,7
27,4	27,2	745,8	69,3	27,4	725,3	16	723,4	674,3	49,1
26,3	26,1	748,2	69,0	26,3	725,8	16	723,9	677,1	46,8
30,6	30,3	739,8	70,1	30,6	726,3	16	724,4	667,5	56,9
11,2	11,0	776,4	65,6	11,2	733,4	9	732,3	709,6	22,7
7,5	7,5	780,0	65,1	7,8	733,8	9	732,7	713,8	18,9
6,3	6,2	781,5	65,0	6,5	734,2	10	733,0	715,3	17,7
8,6	8,5	781,2	65,1	8,7	736,0	10	734,8	714,9	19,9
9,6	9,6	781,0	65,0	9,7	737,0	12	735,6	714,4	21,2
0,3	0,1	783,7	64,8	0,4	732,0	8	731,1	718,1	13,0
0,2	0,1	783,7	64,8	0,3	732,0	8	731,1	718,1	13,0
3,0	3,0	781,4	65,0	3,1	731,5	8	730,6	715,5	15,1
4,3	4,2	781,5	65,0	4,5	732,7	9	731,6	715,5	16,1
5,0	5,0	781,7	65,0	5,2	733,3	9	732,2	715,7	16,5
5,6	5,6	781,8	65,0	5,8	733,9	9	732,8	715,7	17,1
6,2	6,2	782,0	65,0	6,4	734,7	9	733,6	715,9	17,8
29,9	29,7	761,0	67,5	29,8	748,0	13	746,4	691,5	54,9
29,1	28,9	763,1	67,3	29,0	748,8	13	747,2	693,8	53,4
23,2	23,2	275,8	66,0	23,3	749,9	17	747,8	707,5	40,3

Die Ameisensäure gab Gelegenheit, auch den Unterschied zwischen der Dampfspannung desselben Stoffes im festen und im flüssigen Zustand zu studiren. Um das zu können, wurde der Tensionsapparat entleert, um den die Ameisensäure enthaltenden Teil des Barometers ein beiderseitig offener Glascylinder mit einem Kautschukstöpsel befestigt, und derselbe mit einer Kältemischung gefüllt. War die Ameisensäure erstarrt, so wurde aus dem Gefäss Quecksilber entfernt, so dass die feste Ameisensäure einen zwischen die Glaswandungen des Barometerrohres festgeklemmten, freischwebenden Kuchen bildete. Der Apparat wurde dann mit Eiswasser von 0° gefüllt und die winterliche Temperatur der umgebenden Luft gestattete es, die Wärmezufuhr so zu regeln, dass die Temperatur nur äusserst langsam wuchs. Die folgende Tabelle 24 zeigt die ermittelten Zahlen.

Tabelle 24.

Ameisensäure (fest).

T_1	T_2	Ba. o.	Ba. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	Ba. red.	Druck
°C.	°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
1,0	1,0	784,2	53,1	1,0	740,1	4	739,6	730,7	8,9
1,2	1,2	738,6 [1]	7,3	1,2	740,2	4	739,7	730,9	8,8
1,4	1,4	734,1	3,0	1,4	740,1	4	739,6	730,7	8,9
2,7	2,7	733,4	3,0	2,8	741,0	7	740,2	729,5	10,7
3,5	3,5	733,0	3,1	3,5	741,0	9	739,9	728,8	11,1
4,7	4,7	732,0	3,1	4,7	741,3	9	740,2	727,8	12,4
1,8	1,8	740,6	7,5	2,0	742,9	4	742,4	732,7	9,7
2,8	2,8	739,7	7,5	2,9	742,8	7,5	741,9	731,3	10,6
5,2	5,2	738,0	7,7	5,4	743,4	9	742,3	729,2	13,1
5,7	5,7	737,2	7,8	5,9	743,3	7,5	742,4	728,5	13,9
6,5	6,5	736,7	7,9	6,6	743,8	11	742,5	727,5	15,0
7,3	7,3	736,0	7,9	7,4	744,2	12	742,8	726,7	16,1
7,4	7,4	735,3	7,9	7,6	743,7	7	742,9	726,5	16,4
6,1	6,1	732,4	3,1	6,3	743,3	6	742,6	728,5	14,1
5,2	5,2	733,5	3,0	5,4	743,7	7	742,9	729,6	13,3
5,5	5,5	732,9	3,1	5,7	743,4	7	742,6	728,9	13,7

[1] Das sehr gute Uebereinstimmen der Tension bei der ersten und zweiten Beobachtung, bei welchen wie ersichtlich das Lumen der Vakuumkammer wesentlich verschieden, geben den Beweis dafür, dass nur Spuren von Luft noch in dem Barometer vorhanden sein konnten.

Wir stellen die Beobachtungen noch einmal, nach ihrer Grösse geordnet, in den folgenden Tabellen 25 u. 26 zusammen. Die Höhe der Ameisensäuresäule auf dem Tensionsbarometer betrug 10 mm., es entspricht das einem Druck von 1 mm. Quecksilber. Dieser Korrektion ist in der nachfolgenden Tabelle 25 Rechnung getragen worden.

Tabelle 25.

Ameisensäure (flüssig).

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
0,3° C.	12,0 mm	22,6° C.	38,2 mm
0,4	12,0	22,7	38,3
3,1	14,1	23,3	39,3
4,5	15,3	24,3	41,2
5,2	15,5	25,0	42,7
5,8	16,1	26,3	45,8
6,4	16,7	27,4	48,1
6,5	16,7	28,5	50,7
7,8	17,9	29,0	52,4
8,7	18,9	29,8	53,9
9,7	20,2	30,6	55,9
11,2	21,7	32,1	59,2
14,8	25,9	33,9	64,5
15,6	26,7	34,5	66,4
16,2	27,4	35,1	67,8
17,1	29,0	36,5	72,7
18,2	30,6	37,1	74,1
19,7	33,0	41,4	89,5
21,3	35,2		

Tabelle 26.

Ameisensäure (fest).

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
1,0° C.	8,9 mm	5,4° C.	13,1 mm
1,2	8,8	5,4	13,3
1,4	8,9	5,7	13,7
2,0	9,7	5,9	13,9
2,8	10,7	6,3	14,1
2,9	10,6	6,6	15,0
3,5	11,1	7,4	16,1
4,7	12,4	7,6	16,4

Aus diesen, in den beiden vorstehenden Tabellen mitgeteilten Zahlen wurden die Kurven in Tafel A konstruirt und aus diesen nach Einführung der Thermometerkorrektur die nachstehenden Werte abgelesen. Es wäre zweifelsohne richtiger gewesen, die Thermometerkorrektion an den Beobachtungen direkt anzubringen, und erst aus den korrigirten Werten die Kurven zu konstruiren. Wenn das nicht geschah, so musste ein schwerwiegendes Bedenken vorliegen, und das war folgendes: Es war für uns erster Grundsatz, alle Beobachtungen, und diese ganz unverändert, für die Konstruktion der Kurve zu benutzen, um die Kontrolle zu erleichtern, wir wollten nicht veränderte, wir wollten die beobachteten Werte zur Darstellung bringen. Da zudem die Thermometerkorrektion eine stetig sich ändernde Grösse ist, so konnte sie beim Ablesen aus den Kurven leicht nachträglich eingeführt werden, wenigstens dann, wenn bei den Beobachtungen nur ein Thermometer zur Verwendung kam. Da wo mit 2 Thermometern gemessen wurde ist das

Anbringen der Korrektion allerdings erschwert; doch glaubten wir mit Rücksicht auf die erstrebte leichtere Kontrollirbarkeit und darauf, dass die Anwendung mehrerer Thermometer seltener nur der Fall war, dieses Uebel als das geringere wählen zu sollen.

Tabelle 27.

Dampfspannkraft der flüssigen Ameisensäure nach mm. geordnet.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
12 mm	0,4° C.	34 mm	20,3° C.	56 mm	30,6
13	1,8	35	20,8	57	30,9
14	3,2	36	21,4	58	31,3
15	4,4	37	21,9	59	31,7
16	5,6	38	22,5	60	32,1
17	6,7	39	23,0	61	32,5
18	7,8	40	23,5	62	32,8
19	8,8	41	24,0	63	33,2
20	9,7	42	24,5	64	33,6
21	10,7	43	24,9	65	33,9
22	11,6	44	25,5	66	34,2
23	12,5	45	25,9	67	34,6
24	13,3	46	26,4	68	34,9
25	14,2	47	26,8	69	35,3
26	14,9	48	27,2	70	35,6
27	15,6	49	27,7	71	35,9
28	16,4	50	28,1	72	36,2
29	17,1	51	28,5	73	36,5
30	17,8	52	28,9	74	36,8
31	18,4	53	29,3	75	37,1
32	19,1	54	29,8		
33	19,7	55	30,2		

Tabelle 28.

Kochpunkte der flüssigen Ameisensäure geordnet nach °C.

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
0° C.	11,8 mm	19° C.	31,8
1	12,4	20	33,4
2	13,1	21	35,1
3	13,9	22	36,9
4	14,7	23	38,8
5	15,5	24	40,8
6	16,4	25	42,9
7	17,3	26	45,1
8	18,3	27	47,3
9	19,2	28	49,5
10	20,3	29	51,9
11	21,3	30	54,4
12	22,4	31	56,9
13	23,6	32	58,5
14	24,8	33	62,1
15	26,1	34	64,9
16	27,4	35	67,8
17	28,8	36	70,8
18	30,2	37	74,0

Tabelle 29.

Dampfspannkraft der festen Ameisensäure geordnet nach mm.

Druck.	Temp.
9 mm	1,2° C.
10	2,3
11	3,4
12	4,3
13	5,1
14	5,9
15	6,6
16	7,3
17	8,0

Tabelle 30.

Dampfspannkraft der festen Ameisensäure geordnet nach °C.

Temp.	Druck.
1° C.	8,8 mm.
2	9,7
3	10,6
4	11,6
5	12,8
6	14,1
7	15,5
8	17,0

Kahlbaum und **Schröter.**

Propionsäure.

Die Propionsäure aus Cyanaethyl wurde aus einer grösseren Menge, die zwischen 139,0° C. und 140,5° C. siedete, herausfraktionirt und gab den konstanten Siedepunkt 139,9° C., gemessen wurde mit Thermometer N° 2080, es war nach Tabelle 22, also für den Siedepunkt eine Thermometerkorrektur von +0,08 anzubringen.

139,9° C. war gemessen bei 743,9 mm. und 23° C., dem entspricht 741,1 mm. bei 0° C., giebt für 760 mm. eine Korrektion von + 0,70° C. = 140,6° C. + 0,08, es war also angewandt Propionsäure vom Siedepunkt 140,7° C. Als beste bisherige Bestimmung ist die von Linnemann[1]) anzusehen, der als Siedepunkt der Propionsäure 140,67° C. angiebt.

Der Schmelzpunkt der Propionsäure wurde nach Beckmann's Methode, aus dem Gefrierpunkte in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether, gefunden zu — 24° C.; Pettersson[2]) fand — 23 bis — 24° C. Das Thermometer, mit dem die Messung vorgenommen wurde, war ein Schwefelkohlenstoffthermometer. Die Bestimmungen sind alle etwas unsicher, teils wegen des mangelhaften Thermometers, teils weil Überkaltung nicht wohl zu vermeiden war. Es gilt das für alle die folgenden Bestimmungen bei sehr niederen Temperaturen, es darf deshalb auch nur gesagt werden, der Schmelzpunkt der Propionsäure liegt um — 24° C. In ihrem Aussehen erinnert die feste Propionsäure mehr an die höheren Fettsäuren als an feste Ameisensäure oder Essigsäure.

Die Temperaturangaben im Tensionsapparat wurden bis 50° C. mit N. Th. 1386 gemessen, über 50° mit Th. K. 6.

---

[1]) Liebig, Annal. Bd. 160. 1871, pag. 218.

[2]) Pettersson Journ. prak. Chem. 2. Ser. Bd. 24, 1870, pag. 295.

N. Th. 1386.	N. Th. 817.
bei 0° C. 0,06 zu hoch	bei 50° C. 0,11 zu hoch
50 „ 0,1 „	100 „ 0,02 „
N. Th. 817.	Th. K. 6.
62,0° C.	62,0° C.
75,0 „	74,9 „

Es war also für das Temperatur-Intervall 15° C.—70°C. eine Korrektion von —0,1° C. anzubringen. Dieser Korrektur ist in den Spannkraftstabellen Rechnung getragen worden.

Die Höhe der Propionsäure im Barometer betrug 16 mm., was einem Quecksilberdruck von 1,2 mm. entspricht.

Luftkorrektur:

Druck in der Barometerkammer

bei grossem Volumen		bei kleinem Volumen	
15,6° C.	= 2,0 mm.	15,7° C.	= 2,8 mm.
15,7	= 2,2	15,8	= 2,8
14,7	= 2,0	15,0	= 2,6
Mittel	= 2,1 mm.	Mittel	= 2,7 mm.

Differenz 0,6 mm.

grosses Volumen		kleines Volumen	
Stand des Hg.	751,3	Stand des Hg.	859,8
	756,4		860,0
	752,6		864,8
Mittel	753	Mittel	862,0

Differenz 109 Raumteile.

Höhe des Barometers 1015 mm.

753

262 Raumteile

Bezeichnen wir mit v_1 und v_2 die Volumina und mit p_1 und p_2 die entsprechenden Drucke, so ist

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2}{p_1}$$

also

$$\frac{v_1 - v_2}{v_1} = \frac{p_2 - p_1}{p_2}$$

woraus

$$p_2 = \frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2} \cdot v_1$$

Nun ist

$$p_2 - p_1 = 0{,}6^{\text{mm}}$$
$$v_1 - v_2 = 109^{\text{ccm}}$$
$$v_1 = 262^{\text{ccm}}$$

also

$$p_2 = \frac{0{,}6}{109} \cdot 262 = 1{,}5^{\text{mm}}$$

$$p_1 = 1{,}5 + 0{,}6 = 2{,}1^{\text{mm}}$$

d. h. Luftkorrektur für das grosse Volumen $1{,}5^{\text{mm}}$ und $2{,}1^{\text{mm}}$ für das kleine Volumen.

Die Prüfung der Glasteilung ergab, dass 700 Teilstriche der Glasscala 700 mm. des Kathetometers entsprachen, demnach war eine Korrektur anzubringen nicht nötig.

Die folgende Tabelle gibt wiederum die Originalbeobachtungen ohne jegliche Korrektur.

Bei den ersten 22 Beobachtungen hatte das Tensionsbarometer bis 630 mm., die Temperatur von *B A* bei den späteren Versuchen bis 640 mm.

Die Reduction auf 0° C. ist in der gleichen Weise wie bei der Ameisensäure durchgeführt, ebenso ist in der Tabelle die Bedeutung der Kolonnen hier wie für alle folgenden Stoffe, die auf Seite 110 angegebene.

Tabelle 31.

Propionsäure.

T_1.	T_2.	Ba. o.	Ba. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	Ba. red.	Druck
°C.	°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
16,3	16,0	751,3	11,9	15,7	742,4	12	741,0	737,8	3,2
38,5	38,3	745,1	12,5	38,5	742,4	13	740,8	730,3	10,5
36,3	36,1	746,9	12,4	35,3	742,7	13	741,1	732,3	8,8
34,2	34,0	748,0	12,3	33,5	743,0	13,5	741,4	733,5	7,9
33,2	33,0	748,4	12,3	32,5	743,3	14	741,6	733,9	7,7
32,3	32,1	749,1	12,1	31,5	743,7	15	741,9	734,7	7,2
31,7	31,4	750,0	12,1	30,8	744,4	16	742,5	735,5	7,0
39,0	38,7	752,2	11,9	38,3	750,0	15	748,2	737,8	10,4
36,9	36,7	753,6	11,8	36,4	750,6	17	748,5	739,2	9,3
35,1	35,0	754,7	11,7	35,2	751,3	18	749,1	740,3	8,8
25,0	24,8	758,8	11,3	24,7	752,0	14	750,3	745,4	4,9
24,0	23,7	759,0	11,3	23,8	752,1	15	750,3	745,5	4,8
22,1	21,9	758,9	11,3	21,8	751,7	17	749,6	745,3	4,3
38,0	37,6	753,6	11,8	37,0	750,9	19	748,6	738,9	9,7
33,3	33,1	755,2	11,7	33,0	751,0	17	748,9	740,9	8,0
15,9	15,8	756,4	11,5	15,6	748,2	16	746,2	742,8	3,4
19,1	18,9	756,3	11,6	18,2	748,3	17	746,2	742,5	3,7
26,6	26,2	754,2	11,7	25,8	747,7	17	745,6	740,1	5,5
28,1	27,8	753,2	11,8	27,6	747,1	17	745,0	739,0	6,0
29,4	29,2	752,9	11,9	28,8	747,1	19	744,8	738,3	6,5
31,0	30,7	753,2	11,9	31,5	748,1	21	745,6	738,4	7,2
15,1	15,0	752,6	11,8	14,7	743,9	17	741,9	738,7	3,2
16,0	15,8	859,8	119,4	15,7	744,3	17	742,3	738,3	4,0
16,1	15,8	860,0	119,4	15,8	744,6	18	742,5	738,5	4,0
13,5	13,3	864,8	119,0	13,0	749,7	16	747,8	743,9	3,8
41,0	40,6	856,4	119,8	40,2	748,0	19	745,7	733,4	12,3
54,0	53,7	828,0	122,1	53,5	728,8	19	726,6	702,4	24,2
64,0	63,7	818,0	122,9	63,3	732,9	21	730,4	691,2	39,2
68,0	67,6	823,9	122,5	67,4	747,1	17	745,0	697,8	47,2
72,1	71,8	814,8	123,8	71,4	747,6	18	745,4	687,2	58,2
70,9	70,6	818,1	123,0	70,0	747,4	18	745,2	691,3	53,9
53,0	52,7	844,9	120,7	52,3	745,3	15	743,5	721,0	22,5
57,2	57,0	830,0	122,0	56,5	734,2	16	732,3	704,7	27,6
15,0	14,6	853,2	119,9	14,5	736,9	16	735,0	731,3	3,7

Tabelle 31 (Fortsetzung).

T_1.	T_2.	Ba. o.	Ba. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	Ba. red.	Druck
°C.	°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
65,3	65,1	822,0	122,6	64,8	740,1	16	738,2	659,9	42,3
66,6	66,2	816,4	123,1	65,9	736,4	20	734,0	698,5	44,5
66,0	65,6	818,0	123,0	65,2	736,4	20	734,0	691,2	42,8
64,5	64,1	820,6	122,8	63,9	736,9	21	734,4	693,9	40,5
56,2	55,9	834,1	121,7	55,5	737,9	22	735,3	708,6	26,7
50,1	49,7	848,7	120,4	49,4	746,4	19	744,1	724,8	19,3
64,8	63,9	834,1	121,7	63,5	750,3	19	748,0	708,6	39,4
41,0	40,7	859,5	119,5	40,3	751,0	17	748,9	736,9	12,0
45,1	44,8	846,9	120,5	44,4	740,2	16	738,3	723,3	15,0
45,9	45,7	846,0	120,6	45,2	739,8	15	738,0	722,4	15,6
47,0	46,4	844,6	120,8	46,2	739,3	20	736,9	720,4	16,5
51,1	50,9	840,1	121,1	50,6	738,3	18	736,1	715,6	20,5
46,9	46,7	842,4	120,9	46,5	737,2	20	734,8	718,1	16,7
43,8	43,5	844,3	120,8	43,3	736,8	18	734,6	720,4	14,2
42,5	42,3	845,8	120,6	42,1	737,5	18	735,3	722,1	13,2
54,0	53,8	836,0	121,5	53,5	737,2	18	735,0	711,0	24,0
54,5	54,3	835,3	121,5	54,0	737,2	18	735,0	710,3	24,7
69,0	68,8	822,0	122,7	68,7	748,3	19	746,0	695,5	50,5
72,0	71,8	814,1	123,3	71,7	748,0	19	745,7	687,0	58,4
61,5	61,3	832,0	121,8	61,1	743,7	16	741,8	706,7	35,1
63,0	62,8	826,7	122,2	62,4	740,1	17	738,1	700,9	37,2
60,2	59,9	830,5	121,9	59,7	739,6	17	737,6	705,1	32,5
60,0	59,6	831,3	121,9	59,2	739,8	18	737,6	705,8	31,8
76,6	76,2	816,1	123,1	75,9	751,5	16	749,6	689,2	60,4
58,7	58,4	845,8	120,7	58,2	753,4	17	751,3	721,5	29,8
65,2	64,9	824,0	122,5	64,7	741,8	18	739,6	697,9	41,7
67,4	67,1	820,1	122,8	66,9	742,2	17	740,2	639,7	46,5
71,7	71,3	814,8	123,3	71,2	747,5	22	744,8	687,4	57,4
80,0	79,5	792,3	125,1	79,2	747,6	21	745,1	663,3	81,8
75,5	75,1	805,8	124,0	74,8	747,7	20	745,3	677,8	67,5
17,5	17,3	868,9	118,7	17,0	753,7	9	752,6	748,7	3,9

Die folgende Tabelle 32 bringt die Beobachtungen noch einmal, dieselben sind der Grösse nach geordnet, und ist bei denselben der Luftkorrektur wie dem Gewicht der Propionsäure Rechnung getragen worden.

Tabelle 32.

Propionsäure.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
0,4 mm	14,5° C.	6,1 mm	35,2° C.	23,4 mm	55,5° C.
0,5	13,0	6,1	35,3	24,3	56,5
0,5	14,7	6,6	36,4	26,5	58,2
0,5	15,7	7,0	37,0	28,5	59,2
0,6	17,0	7,7	38,3	29,2	59,7
0,7	15,6	7,8	38,5	31,8	61,1
0,7	15,7	8,7	40,3	33,9	62,4
0,7	15,8	9,0	40,2	35,9	63,3
1,0	18,2	9,9	42,1	36,1	63,5
1,6	21,8	10,9	43,3	37,2	63,9
2,1	23,8	11,7	44,4	38,4	64,7
2,2	24,7	12,3	45,2	39,0	64,8
2,8	25,8	13,2	46,2	39,5	65,2
3,3	27,6	13,4	46,5	41,2	65,9
3,8	28,8	16,0	49,4	43,2	66,9
4,3	30,8	17,2	50,6	43,9	67,4
4,5	31,5	19,2	52,3	47,2	68,7
4,5	31,5	20,7	53,5	50,6	70,0
5,0	32,5	20,9	53,5	54,1	71,2
5,2	33,5	21,4	54,0	54,9	71,4
5,3	33,0				

Aus diesen, in der vorstehenden Tabelle mitgeteilten Zahlen, wurde die Kurve in Tafel A konstruirt, und nach Einführung der Thermometerkorrektur aus derselben die nachstehenden Werte abgelesen.

Tabelle 33.

Dampfspannkraft der Propionsäure nach mm. geordnet.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
0,5 mm	14,1 °C	23 mm	55,3 °C	50 mm	69,6 °C
1	18,1	24	56,0	51	70,0
1,5	21,0	25	56,7	52	70,4
2	23,3	26	57,4	53	70,8
2,5	25,1	27	58,1	54	71,2
3	26,9	28	58,8	55	71,6
3,5	28,4	29	59,4	56	71,9
4	29,9	30	60,0	57	72,3
4,5	31,3	31	60,6	58	72,7
5	32,5	32	61,2	59	73,0
6	34,8	33	61,7	60	73,3
7	36,9	34	62,2	61	73,7
8	38,8	35	62,8	62	74,0
9	40,5	36	63,3	63	74,3
10	42,0	37	63,8	64	74,7
11	43,5	38	64,3	65	75,0
12	44,8	39	64,8	66	75,4
13	46,0	40	65,3	67	75,7
14	47,2	41	65,8	68	76,0
15	48,2	42	66,2	69	76,3
16	49,2	43	66,7	70	76,7
17	50,2	44	67,1	71	77,0
18	51,2	45	67,6	72	77,3
19	52,1	46	68,0	73	77,6
20	52,9	47	68,4	74	77,9
21	53,7	48	68,8	75	78,2
22	54,5	49	69,2		

Tabelle 34.

Kochpunkte der Propionsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
13° C.	0,4 mm	36° C.	6,5 mm	59° C.	28,1 mm
14	0,5	37	7,0	60	29,7
15	0,6	38	7,5	61	31,4
16	0,7	39	8,0	62	33,2
17	0,8	40	8,6	63	35,0
18	1,0	41	9,2	64	37,0
19	1,1	42	9,8	65	39,0
20	1,3	43	10,5	66	41,1
21	1,5	44	11,2	67	43,3
22	1,7	45	12,0	68	45,6
23	1,9	46	12,8	69	48,0
24	2,1	47	13,7	70	50,5
25	2,4	48	14,6	71	53,2
26	2,7	49	15,5	72	55,9
27	3,0	50	16,5	73	58,9
28	3,3	51	17,6	74	61,9
29	3,6	52	18,7	75	64,9
30	4,0	53	19,8	76	68,1
31	4,3	54	21,1	77	71,2
32	4,7	55	22,4	78	74,5
33	5,1	56	23,7	79	77,9
34	5,5	57	25,1	80	81,4
35	6,0	58	26,6		

Kahlbaum und **Schröter.**

Normal - Buttersäure.

Die ersten Studien, die wir überhaupt zur Lösung der behandelten Frage angestellt haben, wurden mit Normal-Buttersäure ausgeführt, weil Herr Schumann[1]) in der Arbeit, die ihn dahin führte, unsere Ansicht über die Divergenz beider Methoden zu unterstützen, ebenfalls Normal-Buttersäure verwandt hatte. Die Buttersäure, die ebenfalls von C. A. F. Kahlbaum bezogen war, ist aus Holzdestillationsprodukten fraktionirt worden, und war das besondere Produkt für uns aus dem Aether dargestellt worden. Ueber die Reinheit der Säure hatte sich ein Streit erhoben zwischen den Herren Ramsay & Young[2]) einerseits und Herrn A. Bannow[3]) andererseits, indem die Herren Ramsay & Young wenig berechtigt die Reinheit eines Präparates angriffen, das sie einer genauen Untersuchung nicht unterworfen hatten, während Herr A. Bannow mit Erfolg für die Reinheit des aus dem Aether dargestellten Präparates eintrat, soweit chemische Untersuchung hierüber Aufschluss zu geben vermochte.

Bei den von uns hergestellten und mit der auf das sorgfältigste gereinigten Buttersäure beschickten Barometern zeigte sich die eigentümliche Erscheinung, dass die Flüssigkeit in der Vakuumkammer sich nach zwei Tagen etwa zu trüben begann. Die Trübung nahm zu, und endlich fiel eine nicht ganz unbeträchtliche Menge eines weissen Körpers flockig aus.

---

[1]) Schumann, Deutsch. Chem. Gesellsch. Ber., Bd. 18, 1885, pag. 2088.

[2]) Ramsay & Young. Deutsch. Chem. Gesellsch. Ber., Bd. 19, 1886, pag. 2108.

[3]) Bannow, Deutsch. Chem. Gesellsch. Ber., Bd. 19, 1886, pag. 2552.

Um von diesem Körper eine beträchtlichere, zur Untersuchung hinreichende Menge sich zu verschaffen, wurde aus dem Aether dargestellte reinste Buttersäure in eine Glaskugel gefüllt und das Gefäss evakuirt zugeschmolzen, und da bemerkt worden war, dass Sonnenlicht die Ausscheidung begünstigte, dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. In dem Moment fast, in dem direkte Sonnenstrahlen die Kugel trafen, fand die Ausscheidung statt. Das Produkt wurde abfiltrirt und das Filtrat in gleicher Weise behandelt, es fand wohl noch eine Trübung statt, jedoch kaum noch ein eigentliches Ausfallen von festem Stoffe. Bei einer dritten derartigen Behandlung blieb auch die Trübung aus.

Es wurde nun zunächst eine Analyse der aus dem Aether dargestellten, nicht weiter behandelten Buttersäure vorgenommen.

0,2710 gr. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2248 H_2O, entsprechend 0,02497 H = 9,21 % H und 0,5409 gr. CO_2 = 0,1475 C = 54,43 % C

für Buttersäure:

berechnet	gefunden[1])
H. 9,09 %	H. 9,21 %
C. 54,54 %	C. 54,43 %
O. 36,37 %	O. 36,36 %

Es wurde hierauf eine Dampfdichte Bestimmung der gleichen Substanz ausgeführt nach Victor Meyer's Methode.

---

[1]) Die Verbrennung wurde von Herrn G. C. Schmidt ausgeführt, und auf das Ausführen der Analysen beschränkte sich Herrn Schmidt's ganze Thätigkeit; es befremdete daher einigermassen, dass in seiner Arbeit (Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. 7, 1891, pag. 459) unser Name als derjenige des Auffinders der Verunreinigung sowohl als dieses eigentümlichen Weges zur Reinigung der Buttersäure gar nicht erwähnt wird.

Kahlbaum.

Im Dampf von Aethylbenzoat wurden übereinstimmende Resultate nicht erzielt. In Diphenylamindampf gaben 0,0727 gr. Substanz 21,2 ccm. Dampf, Barometerstand 743 mm., Lufttemperatur 23,5° C., Temperatur des Wassers 19° C.

Die Dichte wurde berechnet nach der Formel

$$D = \frac{p. (1+0,00366\ t)\ 587780}{(B-w)\ V}$$

worin p = Gewicht der Substanz
t = Temperatur des Wassers
B = dem auf 0° C. bezogenen Barometerstand
w = Tension des Wassers bei t°
V = dem abgelesenen Luftvolumen.

Daraus ergibt sich
D = 3,0746, also das Molekulargewicht = 88,92
$C_4 H_8 O_2$ = 88.

Verbrennung und Dampfdichte gaben also für Buttersäure sehr gut stimmende Zahlen.

Es wurde nunmehr untersucht, welche Fraktion gewöhnlicher Buttersäure die grösste Menge des weissen Körpers gab; dazu wurden 7 Kugeln der Sonne ausgesetzt, und ergab sich folgendes Resultat:

Kugel	1,	4,63 gr.	Sdp.	152° C. — 160° C.	gab	0,13 gr.	= 2,81 %
„	2,	4,57	„	160,2 — 160,8	„	0,19	= 4,15
„	3,	4,05	„	161,2 — 161,6	„	0,24	= 5,97
„	4,	4,42	„	162,2 — 162,4	„	0,31	= 7,01
„	5,	5,28	„	163,1 — 163,4	„	0,27	= 5,02
„	6,	6,41	„	163,0 — 166,0	„	0,11	= 1,72

die siebente Kugel, mit dem Rückstand gefüllt, trübte sich im Sonnenlicht nicht.

Die in Prozenten angegebenen Zahlen sind, da die weisse Substanz nicht sorgfältig getrocknet wurde, jedenfalls zu hoch; immerhin bleibt bestehen, dass die beste

Fraktion[1]) 162,2° C. — 162,4° C. mit 7 % die höchste Ausbeute ergab.

Um die Wirkung der Sonnenstrahlen noch etwas genauer zu studiren, wurden an beiden Enden eines Rohres Kugeln angeblasen, dieselben von dem wagerechten Rohr senkrecht nach unten gebogen, beide mit der gleichen Fraktion Buttersäure beschickt, evakuirt zugeschmolzen und, nachdem die eine stark berusst war, das ganze System direkten, starken Sonnenstrahlen ausgesetzt. In der durchsichtigen Kugel fand sofort starkes Trüben und Ausfallen statt. Die berusste Kugel war noch nach zwei Tagen wasserhell durchsichtig. Auch nach dem Ueberfliessenlassen einer geringen Menge der getrübten Buttersäure in die unverändert gebliebene Masse fand keine Ausscheidung statt.

Ein zweiter Versuch wurde derart angeordnet, dass eine evakuirte geschlossene Kugel in einen orangegelben Cylinder, wie solche für photographische Zwecke hergestellt werden, gehängt wurde; auch hier fand eine Ausscheidung bei Einwirkung des Sonnenlichtes nicht statt.

Alle diese Beobachtungen liessen offenbar darauf schliessen, dass man es mit einer Polymerisation zu tun hatte. Der erste Gedanke, dass es sich hier um eine polymere Buttersäure handelte, war aufzugeben, da es sich ja gezeigt hatte, dass die Ausscheidung und Trübung begrenzt war, dazu kam, dass von andern Firmen (Tromsdorff, Finzelberg, Merck) bezogene Säure (Gährungsbuttersäure) diese Eigentümlichkeit nicht zeigte.

Der weisse Körper ist in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich; er quillt im Wasser zu einer schleimigen, gummiartigen Masse auf, die sich nach Zusatz einer

---

[1]) Nach Linnemann ist der Sdp. der Normal-Buttersäure 162,32° C. (Liebig, Annal. Bd. 160, 1871, pag. 228.)

geringen Menge einer mineral oder organischen Säure leicht löst; in Alkohol unlöslich, wird er auch darin unter den gleichen Bedingungen löslich und scheidet sich bei Zusatz von Aether als weisser, flockiger Niederschlag wieder ab; in concentrirter Schwefel- und Salpetersäure gelöst, wird er durch Wasser zunächst wieder gefällt, um sich nach Zusatz von mehr Wasser wieder zu lösen; er ist leicht löslich in Ammoniak. Stark erhitzt, zersetzt er sich ohne zu schmelzen. Analyse des weissen Körpers:[1])

1. 0,211 gr. mit Bleichromat verbr. gaben 0,4337 CO_2 u. 0,1117 H_2O
2. 0,1921 „ „ „ „ 0,3962 „ 0,1233
3. 0,2063 „ „ „ „ 0,4227 „ 0,1383
4. 0,1999 „ „ „ „ 0,4110 „ 0,1320

Berechnet für Methacrylsäure	Gefunden			
C = 55,82 %	56,08 %	56,25 %	55,88 %	und 56,07 %
H = 7,0 %	7,45 %	7,13 %	7,44 %	7,34 %

Die ammoniakalische Lösung zur Trockene verdampft, liefert eine glasartige, durchsichtige Masse.

Stickstoffbestimmung:[1])

1. 0,1984 gr. Substanz gaben 18,4 ccm. N. Druck 737,5 mm. Temperatur d. H_2O. 15° C. = 10,54 % N.
2. 0,2139 gr. Substanz gaben 20,6 ccm. N. Druck 741,0 mm. Temperatur d. H_2O. 15° C. = 10,57 % N.

Verbrennung:[1])

1. 0,1649 gr. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,1377 gr. H_2O. = 0,01530 H 9,27 % H = und 0,2709 gr. CO_2 = 0,07377 C = 44,74 % C.
2. 0,1937 gr. Substanz bei 140° getrocknet gaben 0,1575 gr. H_2O. = 0,01750 H = 9,04 % H und 0,3172 gr. CO_2 = 0,0865 C = 44,66 % C.

[1]) Die Analysen wurden von Herrn G. C. Schmidt ausgeführt.

Schreiben wir die Analysen zusammen, so gibt das:

1.	2.
C = 44,74 %	C = 44,66 %
H = 9,27 %	H = 9,04 %
N = 10,54 %	N = 10,57 %
O = 35,45 %	O = 35,73 %

Trotzdem die beiden Analysen unter sich gut übereinstimmen, lässt sich doch eine einfache Formel nicht ausrechnen, weil vermutlich das Ammonium Methacrylat ebenso wie das Barium- und das Calciumsalz noch Wasser enthält.

Nach dem Ausscheiden der Methacrylsäure wird der Siedepunkt der Buttersäure in folgender Weise erniedrigt.

Beim Druck 747,6 mm. war eine Probe Buttersäure zwischen 161,3° C. und 162,5° C. übergegangen; nachdem dieselbe in der vorbeschriebenen Weise behandelt und dadurch die Methacrylsäure ausgeschieden war, siedete dieselbe beim Druck 747,9 in folgender Weise.

	— 159,9° C.	waren übergegangen	100	ccm.
von	159,9 — 160,2°	„ „ „	150	„
„	160,2 — 160,5°	„ „ „	200	„
„	160,5 — 160,8°	„ „ „	250	„
„	160,8 — 161,2°	„ „ „	300	„
„	161,2 — 161,8°	„ „ „	350	„
„	161,8 — 163,0°	„ „ „	400	„

Der Rückstand von 10 ccm. enthielt 2 gr. der polymeren Methacrylsäure.

Es wurde noch versucht, die Polymerisation und Ausscheidung der Methacrylsäure im Dunkeln und nur durch Wärme vorzunehmen, das gelang auch bis zu einem gewissen, jedoch sehr unvollständigen Grade; ebenso findet Polymerisation auch unter gewöhnlichem Luftdruck statt, jedoch ebenfalls nur in geringerer Menge. Herr

Dr. Bannow hatte noch die Güte, uns eine Probe eines ebenfalls weissen Körpers zu überlassen, der bei der Fraktionirung des Rohmaterials ausgefallen war; derselbe erwies sich identisch mit dem von uns untersuchten, war also auch polymerisirte Methacrylsäure.

Es ist klar, dass bei so naheliegenden Siedepunkten, nach Fittig [1]) siedet die Methacrylsäure bei 160,5° C., die Buttersäure bei 162,32° C., nach Linnemann [2]) es nicht möglich ist, durch Destillation die Buttersäure völlig zu reinigen, und sehen wir darin eine weitere Bestätigung für unsere Ansicht, dass die Versuche der Herren Ramsay und Young, über die Reinheit der Buttersäure nur durch fraktionirte Destillation sich Aufklärung zu verschaffen, unzulänglich waren.

Die geringen Zusammensetzungsunterschiede um nur 2 H erklären auch, dass weder die Elementaranalyse, noch die Dampfdichtebestimmung über die Verunreinigung Aufschluss geben konnten.

Dass Stoffe im Sonnenlicht polymerisiren ist bekannt [3]), und im Besonderen auch von der Methacrylsäure; neu dagegen scheint uns zu sein, dass die Polymerisation durch Evakuiren so ausserordentlich befördert wird.

Es lag nahe, auch noch eine Reihe von anderen Stoffen, in der gleichen Weise behandelt, dem Sonnenlicht auszusetzen; das geschah mit Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Capronsäure, Heptylsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, dann mit Acetessigester, mit buttersaurem Methyl- und Aethyl mit Butylalko-

---

[1]) Fittig, Liebig Annal. Bd. 187, 1877, pag. 42.

[2]) Linnemann, a. a. O. Wir fanden, wie aus dem unten folgenden ersichtlich, den Sdp. der Buttersäure um etwas höher.

[3]) Vergl. dazu Kahlbaum, Ueber polymere Akrylsäuremethylester. Deutsch. chem. Gesell. Ber. Bd. 13, 1880, pag. 2348.

hol und Buttersäureanhydrid, jedoch stets ohne irgend welchen Erfolg.

Kahlbaum.

Die für die Tensionsbestimmungen verwendeten Säuren wurden aus einer grösseren Menge, in der oben beschriebenen Weise behandelter Buttersäure, die ebenfalls von Kahlbaum bezogen war, jedoch Methacrylsäure nicht mehr enthielt, herausfraktionirt. Die beste Portion siedete zwischen 163,6° C. und 163,9° C nach N. Th. 1396. Die Thermometerkorrektur betrug — 0,32° C., gemessen wurde bei 749,5 mm. und 17° C., dem entspricht 751,6 bei 0° C., giebt für 760 mm. eine Korrektur von + 0,31° C. = 163,7° C., es war also angewandt Buttersäure vom Siedepunkt 163,7° C.

Der korrespondierende Siedepunkt wurde von Linnemann[1]) zu 162,3°, von Zander[2]) zu 162,3° — 162,4° C. angegeben, also nicht unerheblich niederer; der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der von uns angewandten Säure wurde bei —8,5° C. gefunden; dagegen giebt Linnemann den Schmelzpunkt seiner Säure zu — 2° bis + 2° C., den Erstarrungspunkt fand er erst bei — 19° C.; Zander findet den Schmelzpunkt bei — 4,5° bis — 2° C. Das genaue Zusammenfallen von Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt und die Einheitlichkeit des letzteren sprechen für die Reinheit unseres Präparates. Auch nach Behandlung mit P_2O_5 wurde der Schmelzpunkt unverändert bei — 8,5° C. gefunden.

---

[1]) Liebig Annal. Bd. 160, 1871, pag. 228.
[2]) Ebenda. Bd. 224, 1884, pag. 63.

Die Temperaturen im Tensionsapparat wurden mit den Thermometern N. Th. 1386 und N. Th. 817 gemessen.

Die Höhe der Buttersäure im Barometer betrug 14 mm., was einem Quecksilberdruck von 1 mm. entspricht.

Die Luftkorrektur betrug 0,8 mm. für das kleine Volumen.

Die Prüfung der Glasteilung ergab wiederum Uebereinstimmung, es war also keine Korrektur anzubringen. Bei allen Beobachtungen hatte das Tensionsbarometer bis 670 mm. die Temperatur von *BA*. Die Reduction auf 0° C. geschah wie früher;[1]) ebenso ist die Bedeutung der Colonnen in der folgenden Tabelle 35 die frühere,[2]) in der wiederum die Originalbeobachtungen ohne jede Korrektur gegeben werden.

---

[1]) Vergl. pag. 110.

[2]) Vergl. ebenda.

Tabelle 35.

Normal - Buttersäure.

T_1.	T_2.	Ba. o.	Ba. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	Ba. red.	Druck
°C.	°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
16,5	16,0	754,8	2,0	15,3	754,1	17,5	752,0	750,7	1,3
16,0	15,5	753,9	2,0	14,8	753,2	15	751,4	750,0	1,4
21,0	21,0	753,9	2,0	19,1	753,4	17,5	751,3	749,6	1,7
24,5	24,5	753,8	2,0	23,2	753,6	18	751,4	749,4	2,0
26,5	26,5	754,1	2,0	25,7	753,8	16,5	751,8	749,8	2,0
49,0	49,0	749,3	2,7	47,7	752,0	18	749,8	743,8	6,0
52,0	52,0	748,4	2,9	50,7	751,9	17	749,8	742,8	7,0
49,0	49,0	749,1	2,8	48,2	752,0	18	749,8	743,6	6,2
46,0	46,0	747,0	3,0	44,6	748,8	17,5	748,8	743,4	5,4
38,0	38,0	745,3	3,4	35,5	745,0	17	743,0	739,5	3,5
42,0	42,0	744,6	3,4	40,3	745,0	18	742,8	738,5	4,3
46,0	46,0	742,5	3,6	44,7	743,7	17	741,7	736,3	5,4
55,0	55,0	739,2	3,9	54,8	743,3	17,5	741,2	732,6	8,6
60,0	60,0	737,2	4,1	59,6	743,3	17,5	741,2	730,4	10,8
60,0	60,0	738,1	4,0	58,4	743,7	17	741,7	731,5	10,2
61,5	61,0	738,5	3,9	60,8	745,6	15	743,8	732,2	11,6
64,0	63,5	737,2	4,1	63,5	745,8	15,5	744,0	730,6	13,4
64,0	63,0	737,0	4,1	62,8	745,3	16	743,4	730,4	13,0
69,5	69,5	733,5	4,5	68,2	745,4	17	743,4	726,3	17,1
61,0	61,0	738,4	3,9	61,2	745,6	17	743,6	731,8	11,8
57,0	57,0	740,9	3,8	56,4	745,7	17	743,7	734,5	9,2
70,0	70,0	736,2	4,7	69,0	748,5	17	746,5	718,7	17,8
72,0	72,0	734,8	4,9	71,0	748,5	18	746,3	726,9	19,4
75,0	75,0	731,5	5,1	74,0	748,3	19,5	746,0	723,4	22,6
40,0	40,0	747,3	3,5	39,0	747,3	18	745,1	741,1	4,0
37,5	37,5	747,5	3,5	36,8	747,3	18,5	745,1	741,3	3,8
35,0	35,0	748,0	3,5	34,1	747,3	18,5	745,1	741,8	3,3
34,0	34,0	748,1	3,5	33,1	747,3	18	745,1	742,0	3,1
33,0	33,0	748,2	3,5	32,3	747,3	18	745,1	742,2	2,9
32,0	32,0	748,5	3,4	31,0	747,4	18,5	745,2	742,5	2,7
29,0	29,0	749,1	3,4	28,6	747,9	19	745,6	743,1	2,5
27,5	27,5	749,6	3,3	26,5	748,3	20	745,9	743,6	2,3
76,0	75,5	729,4	5,7	74,8	746,5	18,5	744,3	720,7	23,6
78,0	77,5	725,5	6,2	77,0	745,0	20,5	742,6	716,3	26,3

Tabelle 35 (Fortsetzung).

T_1.	T_2.	Ba. o.	Ba. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	Ba. red.	Druck
76,5	76,0	726,7	6,0	75,8	744,9	21,5	742,3	717,6	24,7
73,0	73,5	730,5	5,7	72,3	745,0	22	742,4	721,5	20,9
55,0	55,0	741,5	4,4	54,5	744,9	18	742,7	734,3	8,4
19,0	18,5	746,0	4,0	17,8	743,2	17	741,2	739,4	1,8
74,5	75,0	732,1	6,0	73,4	747,3	20	744,9	723,0	21,9
80,0	80,5	728,2	6,5	78,4	748,8	21,5	746,2	718,2	28,0
84,0	83,5	722,0	7,0	82,7	749,4	21	746,9	711,8	35,1
85,0	84,5	720,6	7,3	84,2	750,5	21,5	747,9	710,0	37,9
70,0	69,5	740,3	5,9	69,5	751,8	16	749,9	731,7	18,2
79,5	80,0	732,5	6,7	77,6	751,8	18	749,6	712,8	26,8
83,0	83,5	726,8	7,2	81,7	751,5	20	749,1	716,5	32,6
83,5	84,0	726,0	7,3	82,2	751,3	20	748,9	715,6	33,3
86,0	85,5	721,0	7,9	85,0	751,1	20	748,7	710,0	38,7
88,0	87,0	718,0	8,3	86,7	751,8	18,5	749,6	706,8	42,8
86,0	85,5	721,2	8,2	85,2	751,4	17	749,3	710,3	39,0
87,0	86,5	719,9	8,3	86,0	751,4	18	749,2	708,7	40,5
86,0	87,0	719,1	9,5	86,2	751,4	20	749,0	707,5	41,5
71,0	71,0	739,8	6,6	70,1	751,4	20	749,0	730,0	19,0
53,0	53,0	749,7	5,6	52,5	751,4	20	749,0	741,1	7,9
48,5	48,5	751,2	5,4	47,8	751,2	19	748,9	742,9	6,0
39,0	39,0	753,6	5,1	38,0	752,0	18	749,8	745,8	4,0
43,0	43,0	747,9	6,3	41,8	745,8	18	743,6	738,9	4,7
41,0	41,0	748,1	6,3	40,5	745,7	18	743,5	739,1	4,4
37,0	37,0	748,3	6,2	36,2	745,2	18	743,0	739,5	3,5
34,5	34,5	748,3	6,2	33,8	745,0	18	742,8	739,5	3,3
31,0	31,0	748,4	6,2	30,2	744,7	19	742,4	739,6	2,8
93,0 [1]	92,5	742,5	55,6	92,0	740,2	18	738,0	683,6	54,4
93,0	92,5	742,0	55,6	92,2	740,0	17,5	737,9	683,1	54,8
91,5	91,5	744,9	55,1	90,8	739,9	19	737,6	686,4	51,2
93,0	92,5	739,6	55,8	92,4	738,3	21	735,8	680,2	55,6
90,5	89,5	746,0	55,0	89,4	738,2	21,5	735,6	687,3	48,3
89,0	88,5	748,0	54,8	88,5	738,3	22	735,7	689,6	46,1
85,5	85,0	754,3	54,3	85,0	738,3	22	735,7	696,2	39,5
84,0	84,0	756,8	54,0	83,4	738,2	22	735,6	699,1	36,5

[1]) Von dieser Beobachtung an ist in der verkürzten Barometerkammer gemessen worden.

Tabelle 35 (Fortsetzung).

T_1.	T_2.	Ba. o.	Ba. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	Ba. red.	Druck
83,0	83,0	758,2	53,9	82,4	738,1	22	735,5	700,6	34,9
82,0	82,0	759,4	53,8	81,7	738,3	22	735,7	701,9	33,8
78,0	78,0	764,9	53,0	77,6	738,4	22	735,8	708,2	27,6
16,5	16,5	785,2	51,6	15,6	735,7	15	733,9	731,7	2,2
14,5	15,0	785,5	51,6	13,7	735,7	15	733,9	732,0	1,9

Die folgende Tabelle 36 bringt die Beobachtungen noch einmal. Dieselben sind nach der Grösse der Tension geordnet und ist bei denselben der Luftkorrektur wie dem Gewicht der Buttersäure Rechnung getragen worden.

Tabelle 36.

Normal-Buttersäure.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0,1	13,7	2,3	34,1	6,0	50,7	18,0	70,1	33,1	82,4
0,3	15,3	2,5	35,5	6,9	52,5	18,4	71,0	34,1	82,7
0,4	14,8	2,5	36,2	7,4	54,5	19,9	72,3	34,7	83,4
0,4	15,6	2,8	36,8	7,6	54,8	20,9	73,4	36,9	84,2
0,7	19,1	3,0	38,0	8,2	56,4	21,6	74,0	37,7	85,0
0,8	17,8	3,0	39,0	9,2	58,4	22,6	74,8	38,0	85,2
1,0	23,2	3,3	40,3	9,8	59,6	23,7	75,8	39,5	86,0
1,0	25,7	3,4	40,5	10,6	60,8	25,3	77,0	40,5	86,2
1,3	26,5	3,7	41,8	10,8	61,2	25,8	77,6	41,8	86,7
1,5	28,6	4,4	44,6	12,0	62,8	25,8	77,6	44,3	88,5
1,8	30,2	4,4	44,7	12,4	63,5	27,0	78,4	46,5	89,4
1,7	31,0	5,0	47,7	12,7	63,6	31,6	81,7	49,4	90,8
1,9	32,3	5,0	47,8	16,1	68,2	32,0	81,7	52,6	92,0
2,1	33,1	5,2	48,2	16,8	69,0	32,3	82,2	53,0	92,2
2,3	33,8			17,2	69,5			53,8	92,4

Aus diesen in der vorstehenden Tabelle mitgeteilten Zahlen wurde die Kurve in Tafel A konstruirt, und nach Einführung der Thermometerkorrektur aus derselben die nachstehenden Werte abgelesen.

Tabelle 37.

Dampfspannkraft der Normal-Buttersäure nach mm. geordnet.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
0 mm	9,4° C.	19 mm	71,4° C.	37 mm	84,6° C.
1	23,7	20	72,4	38	85,2
2	32,1	21	73,4	39	85,7
3	38,0	22	74,3	40	86,2
4	43,1	23	75,1	41	86,7
5	47,3	24	76,0	42	87,2
6	50,6	25	76,8	43	87,7
7	53,5	26	77,6	44	88,2
8	55,9	27	78,4	45	88,7
9	57,9	28	79,1	46	89,2
10	59,7	29	79,8	47	89,6
11	61,3	30	80,4	48	90,1
12	62,8	31	81,1	49	90,5
13	64,2	32	81,7	50	90,9
14	65,6	33	82,3	51	91,3
15	66,9	34	82,9	52	91,8
16	68,0	35	83,5	53	92,2
17	69,2	36	84,1	54	92,5
18	70,3			55	92,9

Tabelle 38.

Kochpunkte der Normal-Buttersäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
13° C.	0,1 mm	40° C.	3,4 mm	67° C.	15,1 mm
14	0,2	41	3,5	68	15,9
15	0,3	42	3,8	69	16,8
16	0,3	43	4,0	70	17,7
17	0,4	44	4,2	71	18,6
18	0,5	45	4,4	72	19,5
19	0,6	46	4,6	73	20,6
20	0,7	47	4,9	74	21,6
21	0,7	48	5,2	75	22,8
22	0,8	49	5,5	76	24,0
23	0,9	50	5,8	77	25,2
24	1,0	51	6,1	78	26,5
25	1,1	52	6,4	79	27,8
26	1,2	53	6,8	80	29,3
27	1,3	54	7,2	81	30,8
28	1,4	55	7,6	82	32,4
29	1,6	56	8,0	83	34,0
30	1,7	57	8,5	84	35,8
31	1,8	58	9,0	85	37,6
32	2,0	59	9,6	86	39,5
33	2,1	60	10,1	87	41,5
34	2,3	61	10,7	88	43,5
35	2,4	62	11,4	89	45,6
36	2,6	63	12,1	90	47,8
37	2,8	64	12,8	91	50,1
38	3,0	65	13,5	92	52,6
39	3,2	66	14,3	93	55,3

Kahlbaum und Schröter.

Isovaleriansäure.

Die letzte der noch in Betracht zu ziehenden Säuren war die Isovaleriansäure aus Amylalkohol, die trotz ihrer Heterogenität nach Hrn. Landolt's Beispiel gewählt werden musste. Auch diese wurde aus einer grössern Menge Säure fraktionirt, die zwischen 174,1° C. und 175,8° C. überging. Die Temperatur wurde mit N. Th. 1396 gemessen, und betrug die Thermometerkorrektur —0,2° C.; gefunden wurde der Sdp. 175,1 bei 751 mm. und 15° C., das gibt korrigirt und auf 760 mm. und 0° C. bezogen als Sdp. der angewandten Säure 175,3. Nach den Angaben von Perkin[1]) ist der Sdp. derselben 175,5 bis 176,5. Der Schmp. wurde zu —36° C. bestimmt und fiel mit dem Erstarrungspunkt zusammen.

Die Temperaturen im Tensionsapparat wurden mit N. Th. 1386 und Th. K. 6 gemessen. Den nötigen Korrekturen ist wiederum in den Spannkraftstabellen Rechnung getragen worden.

Die Höhe der Isovaleriansäuresäule auf dem Barometer betrug 13 mm., was einem Druck von 0,9 mm. Quecksilber entsprach. Die Luftkorrektur war in diesem Falle aussergewöhnlich gross, sie betrug 2,6 mm.

Auch in diesem Falle ergab ein Vergleich vollkommene Uebereinstimmung der Glasskala mit der Kathetometerskala, es war also hiefür keine Korrektur anzubringen. Bei allen Beobachtungen hatte das Tensionsbarometer bis 640 mm. die Temperatur von B. A. Die Reduktion auf 0° C. wurde wie früher ausgeführt[2]), ebenso bleibt die Bedeutung der Kolonnen in der folgenden Tabelle 39 dieselbe[2]), in der wiederum die Originalbeobachtungen ohne jede Korrektur gegeben werden.

---

[1]) Perkin, London. Chem. Soc. Journal. Bd. 45, 1884, pag. 488.

[2]) Vergl. pag. 110.

Tabelle 39.

Isovaleriansäure.

T_1	T_2	Ba. o.	Ba. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	Ba. red.	Druck
°C.	°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
14,5	14,3	843,4	109,9	14,1	736,9	16	735,0	731,5	3,5
13,4	13,3	843,5	110,2	13,0	736,9	16	735,0	731,3	3,7
15,9	15,6	846,2	109,9	15,4	739,9	18	737,7	734,1	3,6
90,5	90,4	818,3	113,2	90,1	739,9	18	737,7	700,6	37,1
91,4	91,3	817,0	113,3	91,1	739,9	18	737,7	699,2	38,5
92,2	92,0	815,5	113,4	91,9	739,9	18	737,7	697,7	40,0
93,0	92,8	814,8	113,4	92,4	740,0	18	737,8	697,0	40,8
93,5	93,4	813,2	113,6	93,3	740,0	18	737,8	695,2	42,6
94,3	94,2	812,2	113,8	93,9	740,1	19	737,8	693,9	43,9
95,9	95,2	810,4	114,0	95,0	740,1	19	737,8	691,9	45,9
66,0	65,9	840,4	110,5	65,7	740,1	16	738,2	725,8	12,4
87,4	87,1	822,7	112,6	87,0	740,3	19	738,0	705,7	32,3
86,5	86,2	824,0	112,8	86,0	739,8	19	737,5	706,8	30,7
88,6	88,2	821,0	112,9	88,1	739,8	19	737,5	703,6	33,9
89,5	89,3	819,4	113,0	89,1	739,8	19	737,5	701,9	35,6
67,4	67,3	836,1	111,1	67,2	736,4	20	734,0	720,8	13,2
66,3	66,2	836,5	111,0	66,1	736,4	20	734,0	721,4	12,6
65,6	65,3	837,5	111,0	65,2	736,9	21	734,4	722,3	12,1
57,0	56,7	841,3	110,6	56,7	737,9	22	735,3	726,7	8,6
50,0	49,7	850,5	109,6	49,4	746,4	19	744,1	737,4	6,7
64,6	64,3	850,1	109,7	64,1	750,3	19	748,0	736,4	11,6
40,5	40,4	856,3	109,0	40,3	751,0	17	748,9	744,2	4,7
43,4	43,2	846,0	110,0	43,0	740,3	16	738,4	733,0	5,4
45,5	45,3	845,6	110,0	45,0	739,8	15	738,0	732,5	5,5
45,9	45,7	844,7	110,2	45,6	739,3	20	736,9	731,1	5,8
50,8	50,6	843,2	110,3	50,5	738,5	18	736,3	729,4	6,9
46,2	46,0	842,8	110,4	45,9	737,3	20	734,9	729,0	5,9
45,8	45,7	842,9	110,3	45,5	737,2	16	735,3	729,6	5,7
42,9	42,7	843,0	110,4	42,6	736,8	18	734,6	729,4	5,2
42,3	42,2	840,5	110,3	42,1	737,5	18	735,3	730,2	5,1
52,7	52,6	841,6	110,5	52,5	737,2	18	735,0	727,6	7,4
54,3	54,1	841,8	110,5	54,0	737,2	18	735,0	727,3	7,7
65,3	65,1	842,1	110,5	64,9	741,8	18	739,6	727,6	12,0

Tabelle 39 (Fortsetzung).

T_1	T_2	Ba. o.	Ba. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	Ba. red.	Druck
°C.	°C.	mm.	mm.	°C.	mm	°C.	mm.	mm.	mm.
67,4	67,2	841,6	110,5	66,9	742,2	17	740,2	727,2	13,0
68,8	68,5	846,3	110,1	68,4	748,3	19	746,0	732,1	13,9
72,3	72,0	844,1	110,3	71,7	748,0	19	745,7	729,6	16,1
61,5	61,2	845,3	110,1	61,1	743,7	16	741,8	731,6	10,2
62,8	62,6	841,9	110,5	62,4	740,1	17	738,1	727,5	10,6
60,0	59,7	842,2	110,5	59,5	739,6	17	737,6	728,0	9,6
58,9	58,7	842,5	110,4	58,5	739,8	18	737,6	728,4	9,2
76,4	76,1	844,9	110,2	75,9	751,5	16	749,6	730,5	19,1
76,9	77,2	843,7	110,4	77,0	751,5	16	749,6	729,1	20,5
78,7	78,4	842,5	110,5	78,4	751,5	16	749,6	727,8	21,8
57,3	57,1	855,6	109,1	57,0	753,4	17	751,3	742,6	8,7
71,6	71,3	843,6	110,3	71,2	747,5	22	744,8	728,8	16,0
79,8	79,4	838,1	111,0	79,2	747,6	21	745,1	722,4	22,7
80,9	80,7	836,8	111,2	80,5	747,6	21	745,1	721,0	24,1
81,8	81,6	835,8	111,3	81,5	747,6	21	745,1	719,9	25,2
83,1	82,9	834,5	111,4	82,7	747,6	21	745,1	718,4	26,7
84,0	83,6	833,5	111,6	83,8	747,5	20	745,1	717,1	28,0
85,3	85,0	832,0	111,7	85,1	747,5	20	745,1	715,5	29,6
75,2	75,1	841,8	110,6	74,8	747,7	20	745,3	726,8	18,5
38,0	37,9	853,0	109,3	37,8	747,7	20	745,3	740,5	4,8
36,3	36,1	853,0	109,3	36,0	747,6	19	745,3	740,6	4,7
34,4	34,1	853,0	109,2	34,1	747,6	19	745,3	740,8	4,5
30,7	30,5	853,1	109,2	30,4	747,5	18	745,3	741,1	4,2
27,6	27,4	853,2	109,2	27,2	747,5	18	745,3	741,3	4,0
24,6	24,5	853,2	109,2	24,4	747,5	18	745,3	741,5	3,8
20,8	20,7	853,2	109,2	20,5	747,5	18	745,3	741,6	3,7
18,3	18,2	851,8	109,3	18,1	746,0	17	744,0	740,3	3,7
17,7	17,5	851,9	109,3	17,6	746,0	17	744,0	740,4	3,6
17,5	17,3	852,0	109,3	17,3	746,0	17	744,0	740,5	3,5

Die folgende Tabelle 40 bringt die beobachteten Zahlen noch einmal; dieselben sind wiederum nach der Grösse der Tension geordnet und ist bei denselben der Luftkorrektur sowie dem Gewicht der Flüssigkeitssäule Rechnung getragen worden.

Tabelle 40.

Isovaleriansäure.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
0,0 mm	14,1° C.	3,2 mm	49,4° C.	15,6 mm	75,9° C.
0,0	17,3	3,4	50,5	17,0	77,0
0,1	15,4	3,9	52,5	18,3	78,4
0,1	17,6	4,2	54,0	19,2	79,2
0,2	13,0	5,1	56,7	20,6	80,5
0,2	18,1	5,2	57,0	21,7	81,5
0,2	20,5	5,7	58,5	23,2	82,7
0,3	24,4	6,1	59,5	24,5	83,8
0,5	27,3	6,7	61,1	26,1	85,1
0,7	30,4	7,1	62,4	27,2	86,0
1,0	34,1	8,1	64,1	28,8	87,0
1,2	36,0	8,5	64,9	30,4	88,1
1,3	37,8	8,6	65,2	32,1	89,1
1,2	40,3	8,9	65,7	33,6	90,1
1,6	42,1	9,1	66,1	35,0	91,1
1,7	42,6	9,5	66,9	36,5	91,9
1,9	43,0	9,7	67,2	37,3	92,4
2,0	45,0	10,4	68,4	39,1	93,3
2,3	45,6	12,5	71,2	40,4	93,9
2,2	45,5	12,6	71,7	42,4	95,0
2,4	45,9	15,0	74,8		

Aus diesen in der vorstehenden Tabelle mitgeteilten Zahlen wurde die Kurve in Tafel B konstruirt und nach Einführung der Thermometerkorrektur aus derselben die untenstehenden Werte abgelesen.

Tabelle 41.

Dampfspannkraft der Isovaleriansäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0,5	24,9	6	59,1	16	75,9	26	85,1	36	91,8
1	35,1	7	61,7	17	77,0	27	85,8	37	92,3
1,5	40,0	8	63,9	18	78,0	28	86,5	38	92,9
2	43,7	9	66,0	19	79,0	29	87,2	39	93,4
2,5	46,5	10	67,8	20	80,0	30	87,9	40	93,9
3	48,9	11	69,4	21	80,9	31	88,6	41	94,4
3,5	51,1	12	70,8	22	81,8	32	89,3	42	94,9
4	53,1	13	72,2	23	82,7	33	90,0	43	95,4
4,5	54,8	14	73,5	24	83,5	34	90,6	44	95,9
5	56,3	15	74,7	25	84,3	35	91,2	45	96,4

Tabelle 42.

Kochpunkte der Isovaleriansäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
15° C.	0,1 mm	58° C.	5,6 mm	77° C.	17,0 mm
20	0,1	59	6,0	78	18,0
25	0,3	60	6,4	79	19,0
30	0,5	61	6,8	80	20,1
35	1,0	62	7,2	81	21,2
40	1,5	63	7,6	82	22,3
45	2,2	64	8,0	83	23,4
46	2,4	65	8,5	84	24,6
47	2,6	66	9,0	85	25,9
48	2,8	67	9,5	86	27,3
49	3,0	68	10,1	87	28,6
50	3,3	69	10,7	88	30,0
51	3,5	70	11,4	89	31,6
52	3,7	71	12,1	90	33,2
53	4,0	72	12,8	91	34,7
54	4,3	73	13,6	92	36,4
55	4,6	74	14,4	93	38,2
56	4,9	75	15,2	94	40,0
57	5,2	76	16,1	95	42,0

Kahlbaum und **Schröter.**

Vergleichen wir nun die mittelst der statischen Methode erhaltenen Zahlen mit den von Herrn Landolt seiner Zeit erhaltenen und mit den früher von uns veröffentlichten, durch welche letztern die uns beschäftigende Frage in neuen Fluss geraten war, so werden wir aus dem Vergleich die Antwort ablesen können. Dazu soll die folgende Tabelle 43 die Gelegenheit bieten. In derselben haben wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen, nach den Drucken geordnet, zusammengestellt.

Die erste Kolonne unter L bringt die durch Herrn Landolt festgestellten Werte, die Kolonne K_1 zeigt die früher von uns veröffentlichten, mittelst der dynamischen Methode gewonnenen, K_2 die eben von uns mitgeteilten Zahlen, die wie diejenigen des Herrn Landolt aus statischen Bestimmungen abgeleitet sind.

Tabelle 43.

Spannkräfte der fetten Säuren

C_1 C_3 C_4 Iso C_5.

Statisch (L. u. K_2.) und dynamisch (K_1.) gemessen.

Ameisensäure				Propionsäure			
Druck.	L.	K_1.	K_2.	Druck.	L.	K_1.	K_2.
mm.	°C.	°C.	°C.	mm.	°C.	°C.	°C.
5				5			32,5
10				10	24,1		42,0
15			4,4	15	34,1		48,2
20	11,6	19,9	9,7	20	41,1	55,4	52,9
25	15,7	22,0	14,2	25	46,5	59,0	56,7
30	19,2	23,7	17,8	30	51,0	62,8	60,0
35	22,1	25,6	20,8	35	55,0	65,7	62,8
40	24,7	27,3	23,5	40	58,3	68,0	65,3
45	27,2	29,1	25,9	45	61,4	70,0	67,6
50	29,3	30,7	28,1	50	64,2	71,6	69,6
760	100,5	100,6	101,0	760	139,6	139,4	140,7

Tabelle 43 (Fortsetzung).

Buttersäure				Isovaleriansäure			
Druck.	L.	K_1.	K_2.	Druck.	L.	K_1.	K_2.
mm.	°C.	°C.	°C.	mm.	°C.	°C.	°C.
5			47,3	5			56,3
10	28,9	63,6	59,7	10	34,7	71,8	67,8
15	40,8	68,7	66,9	15	46,8	78,5	74,7
20	49,3	73,0	72,4	20	56,0	83,7	80,0
25	55,8	76,9	76,8	25	63,2	88,4	84,3
30	61,3	80,5	80,4	30	69,1	91,6	87,9
35	66,5	83,2	83,5	35	73,9	94,6	91,2
40	70,0	85,9	86,2	40	78,2	97,0	93,9
45	73,5	87,8	88,7	45	82,0	99,8	96,4
50	76,7	90,3	90,9	50	85,9	100,7	
760	162,8	161,5	163,7	760	175,6	173,7	175,3

Die Lehre, die wir aus der vorstehenden Tabelle ziehen müssen, ist die: die statische und die dynamische Methode der Dampfspannkraftsmessung geben übereinstimmende Resultate.

Die grossen von uns festgestellten Differenzen von 40 und mehr Grad, die wir in der Tabelle 2 noch einmal vorgeführt haben, schrumpfen zu nur kleinen Werten zusammen, die ihre Erklärung finden in dem verschiedenartigen Material, das zur Beobachtung benutzt wurde. Die Erklärung der Differenz selbst ist also darin zu suchen, dass die von Herrn Landolt beobachteten Zahlen unrichtige waren, nur die von uns früher gegebenen Zahlen für Ameisensäure waren in der Tat, wir wiederholen es, mit schweren Fehlern behaftet. Ueber den Wert unserer neuen Beobachtungen wollen wir später, wenn wir alle beobachteten Zahlen im Zusammenhange

betrachten, uns aussprechen; hier sei es zunächst versucht, eine Erklärung für die früher beobachteten, so grossen und in ihrem Gange so durchaus regelmässigen Differenzen zu geben, ein Versuch, der bisher im Ernste doch noch von keiner Seite gemacht ist.

Die Herren Ramsay & Young[1]) haben angenommen, dass die Differenzen sich aus „einer ziemlichen Quantität Luft, die die Landolt'schen Barometer enthalten haben müssen", erklären lassen, und auch Herr Schmidt[2]) schliesst sich dieser Erklärungsweise an. Dabei haben aber die Herren erstens den regelmässigen Gang, nach dem die Differenzen für die gleichen Temperaturen mit dem Molekulargewicht der Säure wachsen, übersehen, was zwar bequem, aber doch nicht einwurfsfrei ist; denn bei Inbetrachtziehen dieses Umstandes führt die gegebene Erklärungsweise zu der spasshaften Annahme, dass mit dem Kohlenstoffgehalt die Masse der in der Vakuumkammer enthaltenen Luft zufällig auch immer gewachsen sein müsse. Zweitens spricht gegen diese Annahme die Uebereinstimmung der Beobachtungen Landolt's mit denen Konowalow's für Ameisensäure und denjenigen Regnault's für Wasser; denn die Annahme: „in diesen Fällen müssen die Barometer zufälligerweise luftfrei gewesen sein," [2]) die Herr Schmidt macht, darf doch wohl nicht seriös genommen werden.

Ohne auf die Frage direct einzugehen, kommt Herr Tammann in seiner Arbeit: „Ueber den Einfluss geringer Beimengungen auf die Dampfspannungen von Flüssigkeiten", der Erklärung nahe; denn in der Tat haben wir aus solchen die Erscheinung zu erklären, nur muss es eine g a n z b e s t i m m t e Beimengung sein.

---

[1]) Deutsch. Chem. Gesellsch. Ber. Bd. 19. 1886, pag. 2110.

[2]) Zeitschrift f. physikal. Chem. Bd. 7, 1891, pag. 437.

Den rechten Schlüssel aber zu der offenbar sehr auffallenden Regelmässigkeit in dem Wachstum der Differenzen und damit die Erklärung des ganzen Phänomens finden wir in der Beobachtung des Herrn Konowalow, dass die Tensionen der fetten Säuren in verschiedenem Masse durch den Gehalt an Wasser beeinflusst werden und das in folgender Weise.

Bei gleichem Wassergehalt werden die Tensionen der höheren Fettsäuren stärker erhöht, als die der niederen; und ausserdem wächst für jede Säure die Tension mit der Temperatur. Aus diesem doppelten Einfluss resultirt eine Bewegung, die sich genau mit derjenigen der von uns beobachteten Differenzen deckt: bei gleichen Drucken sowohl als bei gleichen Temperaturen müssen die Differenzen mit dem Kohlenstoffgehalt wachsen, wenn die Säuren etwa in gleichem Masse feucht sind.

Ist eine geringe Menge einer Säure in der Vakuumkammer eines Barometers eingeschlossen, und enthält diese Säure etwas Feuchtigkeit, so wird zwar während des ganzen Verlaufes an diesem Verhältnis nichts geändert, der Einfluss aber der gleichen geringen Menge Feuchtigkeit wird bei der Aenderung des Lumens der Barometerkammer, wie sie durch die Aenderung der Tension der Säure bedingt ist, sehr wesentlich geändert werden können, und zwar so, dass bei niederen Drucken, d. h. also bei geringer Ausdehnung der Kammer, derselbe mehr zur Geltung kommen muss; es wird demnach der Einfluss der Feuchtigkeit auch in diesem Sinne ein Verhalten zeigen, das genau demjenigen der von uns beobachteten Differenzen entspricht.

Dass der Einfluss der gleichen Menge Feuchtigkeit auf die Tension der Säuren mit der Molekulargrösse wächst, hat Geltung für die Säuren von der Essigsäure

an aufwärts. Anders bei der Ameisensäure. Hier wird im Gegenteil durch einen geringeren Gehalt an Feuchtigkeit die Tension vermindert.

Da nun die Barometer des Herrn Landolt zweifellos nicht absolut luftfrei waren, so wird die in der Vakuumkammer enthaltene Luft wie bei allen, so auch bei der Ameisensäure, die Tension in geringem Masse erhöht haben; der Wassergehalt der Säuren dagegen erniedrigte sie, und es resultirte alsdann eine Tension, die der wahren ungefähr gleich kam.

Diese Unschädlichkeit oder gar Nützlichkeit eines geringen Feuchtigkeitgehaltes der Ameisensäure erklärt es auch, warum bei Konowalow's[1]) Beobachtungen über die Tension von Säuregemischen, die von diesem erhaltenen Zahlen mit denjenigen Landolt's stimmten, und ebenso, warum bei den Versuchen von Emden[2]) über die Tension der Salzlösungen verhältnissmässig leicht eine Uebereinstimmung mit den Zahlen Regnault's für das Wasser erzielt wurde; nicht die in den Barometern eingeschlossene Luft ist es, die zu schweren Fehlern bei der Bestimmung der Tensionen Anlass gibt, vielmehr ist es die Unmöglichkeit, gewisse Stoffe vor jeder Wasseraufnahme zu schützen.

Die Annahme, dass der Grund der Differenzen, wie auch ihre regelmässigen Bewegungen, in der Anwendung nicht absolut trockener Säuren seitens des Herrn Landolt zu suchen sei, wird also durch die Tatsachen vollauf bestätigt und erklärt auch die dem Herrn Schmidt so „räthselhafte“ Uebereinstimmung der Tensionszahlen Landolt's für Wasser mit denen von Magnus & Regnault, da Feuchtigkeit das Wasser ja nicht verunreinigt; aller-

---

[1]) Wiedemann Annal. Bd. 14, 1881, pag. 34.

[2]) Wiedemann Annal. Bd. 31, 1887, pag. 145.

dings konnte Herr Schmidt, da wir den wahren Grund dieser Erscheinung ihm noch nicht mitgeteilt hatten, denselben auch nicht entdecken.

Die Zahlen haben erwiesen, dass in der Tat beide Methoden übereinstimmende Resultate ergeben, und doch sind, und das nicht von uns allein, für die Divergenz beider Methoden schwerwiegende theoretische Gründe ins Feld geführt worden; wir sagten das eine Mal, bei der statischen Methode wäre für die an der Oberfläche befindlichen Molekeln nur eine Partialkohäsion zu lösen, das andere Mal, bei der dynamischen Methode müsse für die Molekeln im Innern der Flüssigkeit die Gesammtkohäsion gelöst werden, und dieser Unterschied müsse sich in den Resultaten beider Methoden geltend machen.

Gegen diese Auffassung dürfte ein begründeter Einwurf wohl kaum gemacht werden können, und doch widersprechen die Tatsachen diesen Anschauungen. Wie ist das zu erklären?

Grove[1]) gelangt zu dem Schluss, dass noch niemand habe reines Wasser sieden sehen. Tomlinson[2]) hat diesen Schluss einen „erschreckenden" genannt; wir haben uns dieser Ansicht früher[3]) angeschlossen. Und doch ist Grove im Recht, wenn man unter Sieden ein Kochen aus dem Inneren der Flüssigkeit heraus, mit dem Auftreten von Dampfblasen, versteht.

Um das Siedephänomen zu erzeugen, müssen die kleinsten Teilchen, die Molekeln der Flüssigkeit, soviel an lebendiger Kraft gewinnen, dass sie sich aus der Anziehungskraft ihrer Nachbarmolekeln befreien können; ein solches Befreien ist aber nur an einer Ober-

---

1) London, Chem. Soc. Journal. Ser. 2 Bd. 1, 1863, pag. 263.

2) Phil. Mag. IV. Serie, Bd. 37, 1869, pag. 161.

3) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, pag. 127.

fläche der Flüssigkeit möglich. Haben wir eine vollkommen reine Flüssigkeit, so wird man die lebendige Kraft der Molekeln im Innern der Flüssigkeit beliebig weit steigern können; und doch wird es denselben nicht gelingen, sich aus der Anziehungssphäre ihrer Nachbarmolekeln frei zu machen, denn wohin immer sie sich wenden mögen, werden sie auf gleichartige Molekeln stossen und zu denselben in ein gleiches Abhängigkeitsverhältniss treten müssen wie zu denen, die sie eben verlassen haben. Ein freies Durchmessen des Raumes ist nicht möglich, weil ein freier Raum nicht vorhanden ist. Befinden sich aber, seien es Luftbläschen, seien es andre Fremdkörperchen, die alle stets auch Luftträger sind, in der Flüssigkeit, so ist einmal die Flüssigkeit keine absolut reine mehr; und zweitens finden sich an den Stellen, an denen diese Körperchen sich befinden, Oberflächen im Innern der Flüssigkeit, und von diesen Oberflächen aus gelingt es denn tatsächlich auch den im Innern befindlichen Molekeln, einen Raum zu erreichen, den sie nun frei durchmessen können. Hier findet also eine Verdampfung statt, aber eben doch auch nur an einer Oberfläche.

Wir haben oben nachgewiesen, dass bei der zweifellos dynamischen Methode, nach der wir die Kochpunkte des Quecksilbers bei niederen Drucken bestimmten, doch nur ein Verdampfen von der Oberfläche stattfand. Nach dem eben Gesagten hat das auch für alle anderen von uns bestimmten Flüssigkeiten Geltung. Wir haben in allen Fällen Luft durch die Flüssigkeit treten lassen, die in kleinen Bläschen in den Flüssigkeiten aufstieg. Die Grenzflächen dieser Bläschen stellten die Oberflächen dar, von denen aus die Flüssigkeit verdampfen konnte; nur an solchen, und etwa noch an einigen anderen Stellen, an denen lufttragende, das Sieden erleichternde Körperchen sich fanden, war Dampfentwicklung zu beob-

achten. Bei den später zu beschreibenden dynamischen Versuchen bei sehr niederen Drucken konnte das auf das deutlichste beobachtet werden; die kleinen Bläschen äusserst verdünnter Luft, die in beobachtbaren Intervallen in der Flüssigkeit aufstiegen, wuchsen dabei auf das Vieltausendfache ihrer Grösse an, und nur, und allein nach innen hinein fand das Verdampfen statt.

Daraus folgt also, dass auch bei Anwendung der dynamischen Methode, wie wir sie handhaben können, ein Verdampfen nur an Oberflächen stattfindet, nicht aber wird die Gesammtkohäsion für im Innern der Flüssigkeit befindliche Molekeln gelöst, deshalb *müssen auch die beiden Methoden übereinstimmende Resultate geben.*

Gelänge es uns die dynamische Methode so zur Anwendung zu bringen, dass ein Sieden wirklich aus dem Innern der Flüssigkeit heraus statttände, so würde das Gegenteil der Fall sein, *die dynamische Methode müsste, von der statischen Methode verschiedene, Resultate geben*; denn, so sagen wir mit Regnault: „*Théoriquement les deux méthodes présentent une différence essentielle.*"

Wir haben oben darauf hingewiesen, welchen, und einen wie regelmässigen Einfluss mitgeführte Feuchtigkeit auf die Tensionsbestimmungen der Stoffe aufzuüben vermag. Es ist aber gar nicht möglich, die Stoffe absolut trocken in die Barometer einzuführen. Das unvermeidliche Berühren mit atmosphärischer Luft wird stets Gelegenheit zu neuer Wasseraufnahme bieten. Während aber die Feuchtigkeit auf die Bestimmungen nach der statischen Methode von sehr erheblichem Einfluss ist, wird dieselbe bei den dynamischen Bestimmungen kaum nennenswert in Betracht kommen. Handelt es sich um Stoffe, die höher sieden als Wasser, so werden die

letzteren schon bei längerem Sieden, oder gar schon beim Hängen im luftleeren Raum, so gut wie ganz frei von Feuchtigkeit werden, wogegen die geschlossene Vakuumkammer bei der anderen Methode eine Minderung des Wassergehaltes ausschliesst. Es wird infolgedessen ausserordentlich schwer, ja unmöglich sein, vollkommene übereinstimmende Resultate nach beiden Methoden zu erzielen. Da nun, wie wir weiter gezeigt haben, sich auch theoretisch eine Divergenz beider Methoden sehr wohl begründen lässt, so war es absolut notwendig, sich einmal der nicht geringen Mühe zu unterziehen, für eine Reihe von Stoffen beide Methoden nebeneinander auszuführen, um die Frage endgültig aus der Welt zu schaffen. Ein blosses Ausführen dynamischer Bestimmung, wie das durch Herrn Richardson[1]) geschehen ist oder wie es Herr Schmidt[2]) ohne unsere Unterstützung ausgeführt hat, liess das Ganze der Frage, wir wiederholen es, völlig unberührt. Da nun aber unsere Untersuchungen nachgewiesen haben, dass in der Tat die Resultate beider Methoden identisch sind, so darf fürder die dynamische Methode die statische ersetzen. Damit wird eine der schwierigsten Aufgaben der gesammten messenden Physik aus dem Arbeitsfelde derselben ausgeschlossen, indem die Spannkraftsmessungen bei gegebener Temperatur durch die Messungen der Kochpunkte bei gegebenen Drucken ersetzt werden; dass das erlaubt ist für homogene Stoffe zeigen die mitgeteilten Zahlen, ob es aber für alle anderen Stoffe auch erlaubt sein wird, z. B. für Lösungen und Mischungen, das bleibt noch zu untersuchen.

Um sich von dem Einfluss, den die Adhäsion auf den Kochpunkt ausübt, frei zu machen, wird ausnahmslos die Siedetemperatur jeder Flüssigkeit im Dampf ge-

---

[1]) Richardson, Dissertation, Bristol 1886.

[2]) A. a. O. Zeitschrift für physik. Chemie.

messen; das aber ist unmöglich, wo es sich um die Bestimmung der Siedepunkte von Lösungen oder Gemischen handelt, dabei muss in allen Fällen die Temperatur in den Flüssigkeiten selbst gemessen werden. Es wird sich also für uns zunächst darum handeln müssen, nachzuweisen, dass unter gewissen Vorsichtsmassregeln die Temperatur, in der Flüssigkeit gemessen, mit der im Dampf gemessenen vollkommen übereinstimmt, dass man also, anstatt im Dampf, auch in der Flüssigkeit selbst den Siedepunkt messen kann.

Soweit nicht grosse, maschinengetriebene Luftpumpen zu Gebote stehen, besitzen wir bis heute noch kein Mittel, bei dynamischen Bestimmungen das Vakuum, in dem eine Flüssigkeit kocht, wesentlich weiter als etwa 10 mm., das ist die durch die Tension des Wasserdampfes bedingte Grenze der Leistungsfähigkeit der Wasserluftpumpen, auszudehnen. Sollte also die dynamische Methode die statische vollkommen ersetzen, so müsste auch das zu erreichen erstrebt werden; in welcher Weise uns das gelungen ist, mag der folgende dritte Teil unserer Arbeit lehren.

Nach unseren vorstehenden Entwicklungen haben wir also im folgenden dritten Teil unserer Arbeit folgende Aufgaben zu lösen. Erstens: eine Methode zur Anwendung zu bringen, die gestattet, den Kochpunkt einer Flüssigkeit nicht im Dampf, sondern in dieser selbst zu messen. Und zweitens: einen Apparat zu ersinnen, der gestattet, solche Messungen auch bei den allerniedrigsten Drucken vorzunehmen.

Nach den schönen und so ausserordentlich zweckentsprechenden Arbeiten von Beckmann, über die praktische Anwendbarkeit der Raoult'schen Methode der Bestimmung der Molekulargrösse aus der Aenderung des

Siedepunktes, war es nicht schwer, einen geeigneten Weg zur Lösung der ersten Aufgabe zu finden; es handelte sich nur darum, zu versuchen, ob Beckmann's Methode auch bei vermindertem Druck anwendbar sei. Dass das in der Tat der Fall ist, zeigen die folgenden Zahlen.

Eine Glasbirne wurde, in geeigneter Weise mit einem Schlangenkühler verbunden, an eine Wasserpumpe gehängt, nach Beckmann's Angaben zur Hälfte mit Siedeerleichterern gefüllt, und wegen des nicht einheitlichen Charakters der Säure mit Isovaleriansäure aus Amylalkohol beschickt, ein Thermometer tauchte in die Flüssigkeit selbst. Aus einer Reihe von Versuchen wurden die unten in Tabelle 44 unter „Flüssigkeit“ mitgeteilten Zahlen gewonnen; wir vergleichen dieselben, ohne auf die Einzelheiten dieser von Herrn Dr. A. Puff angestellten Vorversuche weiter einzutreten, mit den gleichzeitig im Dampfe gemessenen Temperaturen.

Tabelle 44.

Kochpunkte der Isovaleriansäure gemessen in:

Druck.	Flüssigkeit.	Dampf.	Differenz.
mm.	°C.	°C.	°C.
10	75,5	75,5	0,0
15	80,1	80,1	0,0
20	85,2	85,2	0,0
25	88,6	88,6	0,0
30	92,8	92,6	0,2
35	95,0	95,0	0,0
40	97,8	97,8	0,0

Diese Zahlen zeigen eine ganz vorzügliche Übereinstimmung und weisen aus, dass die Methode durch-

aus anwendbar ist, d. h. also, dass es gestattet ist, die Temperatur, statt im Dampfe der Flüssigkeit, in dieser selbst zu messen, wenn nur eine genügende Anzahl von Siedeerleichterern angewendet wird.

Wir gehen nun zu einer Beschreibung des Apparates über, wie wir denselben für die Ausführung der endgültigen Bestimmungen angewandt haben.

Apparat zur Bestimmung des Kochpunktes, gemessen in der Flüssigkeit selbst, unter Anwendung der Wasserluftpumpe.

Der Apparat Fig. 1, Tafel 7, besteht aus der eigentlichen Beckmann'schen Siedebirne *B*, die, vergl. Fig. 2, zwei niedere Stutzen *a* und *b* trägt und dazu an ihrem Hals *h* bei *i* den rechtwinklig nach oben gebogenen Vorstoss *i, k*. Stutzen *a* ist zum Einfüllen der Flüssigkeit bestimmt. Stutzen *b* trägt die bis auf den Boden der Birne reichende dickwandige Kapillare *c', c*. Durch den Hals *h* führt das etwa 1 cm. unter die Oberfläche der Flüssigkeit tauchende Thermometer *t', t*. In den Vorstoss *i, k* mündet, Fig. 1, das als Rückflusskühler wirkende Schlangenrohr *R R*, das in seinem oberen Ende in einen Stempelschliff mit Quecksilberverschluss *Sch* endet. Auf diesen Stempel passt das Glasrohr *T*, das einerseits über einen Gummischlauch zu dem freihängenden Barometer *B h* führte. Das andere Ende des Rohres war mit einer zum Teil mit Schwefelsäure gefüllten, etwa 10 Liter fassenden Vorlegeflasche *V* verbunden; diese Flasche diente teils als Vakuumregulator, teils auch als Absorbtionsgefäss für etwa übersteigende Dämpfe. Aus *V* heraus führte ein anderes Rohr zu einem T-stück, an welches das Heberbarometer *B v* angeschmolzen war; auch dieses war frei aufgehängt. Der dritte Weg des T-stückes leitete zu einem Dreiwegehahn, dessen einer

Arm mit der Woulfe'schenflasche W_2 verbunden war, durch welche in früher geschilderter Weise[1]) die Leistungsfähigkeit der Pumpen regulirt werden konnte. Der dritte Arm des Dreiwegehahnes führte über einen zweiten Dreiwegehahn in die Trockenflasche W_1, deren zweiter Tubulus über die notwendigen Trockenvorrichtungen zu den drei Wasserpumpen leitete. Der Kapillare war, mittelst Pumpenschlauch verbunden, noch eine schwefelsäuregefüllte Trockenflasche vorgelegt, so dass nur trockene Luft in den Apparat eintreten konnte. Um die Luftzufuhr durch die Kapillare genau regeln zu können, trug der verbindende Atmosphärenschlauch eine Schraubenklemme, die das auf das beste gestattete.

Um das schwierige Ablesen des Quecksilberstandes im Barometergefäss entbehrlich zu machen, war für das eine Barometer *Bv* die Heberform gewählt; das andere *Bh* tauchte in ein sehr weites Glasgefäss *G G*, dessen Durchmesser so gewählt war, dass auch die grösste Höhendifferenz des Quecksilbers im Barometerrohr selbst einen merkbaren Einfluss auf die Höhe des Quecksilbers in *G G* nicht hatte, und somit eine einmalige mit grösster Genauigkeit ausgeführte Ablesung genügte. Die Teilung der Barometer in 1 mm. auf dem Glas selbst war ebenfalls kontrolirt. Für genaue senkrechte Stellung der Quecksilbersäulen war, wie gesagt, durch freies Aufhängen der Barometer Sorge getragen; zwei daneben gehängte Lothe *l, l* gestatteten die Unveränderlichkeit fortdauernd zu kontroliren. Jedem Barometer war ein Thermometer beigegeben, das die Temperatur des Quecksilbers mass. Als Druck im Apparat wurde, da zuweilen kleine Ungleichheiten der Ablesungen sich herausstellten, stets das Mittel beider Angaben angesehen. Die Ablesungen geschahen

---

[1]) Vergl. pag 28.

wie früher, bald mit bewaffnetem, bald mit unbewaffnetem Auge. Bei einigen Versuchen wurde statt des Heberbarometers ein Gefässbarometer wie *Bh* angewandt; es ist das jeweilen aus den Tabellen ersichtlich. Die Temperaturmessungen in der Flüssigkeit wurden mit den gleichen Thermometern, wie bei den bisher beschriebenen Versuchen, vorgenommen. Ueber die Art und Weise, in der ein einzelner Versuch ausgeführt wurde, soll in folgendem berichtet werden.

War der ganze Apparat auf das sorgfältigste getrocknet worden, was am besten durch Hindurchleiten von trockener Luft durch den erwärmten Apparat geschah, so wurde der Zapfen des Tubulus *a* der Siedebirne gelöst, und durch denselben so viel Flüssigkeit in dieselbe gegossen, dass das Thermometer bis über die Kugel von derselben umspült war, die Siedebirne durch Asbestmantel und Asbestschirme, wie sie ebenfalls Beckmann angiebt, geschützt, und der ganze Apparat nach Möglichkeit evakuirt. Die sehr fein regulirbare Flamme wurde entzündet, und nun in der Weise beobachtet, dass entweder die Pumpen in fortwährender Tätigkeit blieben und so bei äusserst langsamem sich minderndem Luftdruck beobachtet wurde — die Dauer des Evakuirens konnte sowohl durch die Regulirflasche W_2, als auch durch Einschalten von noch anderen grossen Vorlegeflaschen äusserst genau gehandhabt werden, — oder aber es wurde in der Weise bei wachsendem Druck beobachtet, dass der bis zur Wirkungsgrenze der Wasserpumpen evakuirte Apparat, dessen Gesammtlumen durch Ausschalten der Vorlegeflaschen verringert werden konnte, sich langsam durch die in die Siedebirne eintretende trockene Luft wieder füllte. Es wurde also sowohl bei sinkendem, als bei steigendem Drucke beobachtet. Die Druckänderung gieng in allen

Fällen so langsam vor sich, dass sie auf die Ablesungen keinerlei störenden Einfluss haben konnte.

Abgelesen wurde in der Weise, dass zunächst der Stand des einen Barometers notirt wurde, dann der Siedepunkt, darauf das den Luftdruck anzeigende Barometer, darauf das zweite Barometer am Apparat, die Temperatur des Quecksilbers in den Barometern, und zum Schluss noch einmal der Siedepunkt der Flüssigkeit. Das Sieden fand fast ausnahmslos so ruhig statt, dass der Siedepunkt sich völlig konstant zeigte; war das nicht der Fall, so wurde die Bestimmung verworfen. Auf diese Weise angestellt, nahm die Ausführung einer Bestimmungsreihe für einen Stoff etwa 10 Tage in Anspruch.

Ausgeführt wurden auch alle diese Messungen, ausnahmslos, können wir sagen, von Herrn Schröter.

Kahlbaum.

Nicht so leicht wie die erste uns gestellte Aufgabe, war die zweite zu lösen, einen Apparat zu ersinnen, der mit einfachen Mitteln erlaubte, die Luftverdünnung trotz ständiger Luftzufuhr auf das äusserste Mass zu steigern. Wie wir schon betonten, waren Vorarbeiten in der Richtung noch nicht gemacht, denn das Aufstellen grosser mechanischer Pumpen, die in der Tat eine Verdünnung bis zu 2 mm. etwa erlauben, musste der hohen Kosten wegen als ausgeschlossen betrachtet werden, sahen wir doch, wie wir sagten, es als unsere Aufgabe an, für mit gewöhnlichen Mitteln ausgestattete Laboratorien Brauchbares zu schaffen.

Die Wirkung der Wasserluftpumpen bleibt der Tension des Wasserdampfes wegen beschränkt. Die Anwendung automatischer Quecksilberluftpumpen, wie sie bisher bekannt, schien wegen des langsamen und durch Heben und Senken discontinuirlichen Arbeitens nicht wohl anwendbar; es musste also versucht werden, die kleine, früher beschriebene Handquecksilberpumpe, die von diesen beiden Mängeln frei war und sich zugleich durch die Einfachheit ihrer Konstruktion auszeichnete, für automatischen Betrieb einzurichten.

Bei der kleinen Pumpe wird das in der Vorlegeflasche sich sammelnde, übergeflossene Quecksilber von Hand in das Quecksilberreservoir übergeschüttet; das musste fortfallen, und dafür das Quecksilber automatisch in das Reservoir gehoben werden. Quecksilber kann mechanisch oder durch Luftdruck gehoben werden; ersteres setzt besondere, durch eigene Triebkraft in Bewegung gesetzte Vorrichtungen voraus, das war von vornherein auszuschalten; es blieb also das Heben mittelst atmosphärischer Luft. Aus dem Reservoir gelangt das Quecksilber durch Luftdruck in Luftfang- und Einflussrohr, das Reservoir durfte desshalb nicht evakuirt werden, um dadurch das Quecksilber aus dem Sammelgefäss in dasselbe zu heben; wohl aber konnte in das Reservoir ein Rohr eingeführt werden, das als Barometer dienen konnte; gelang es, bis in die Kammer desselben hinein das übergelaufene Quecksilber zu heben, so musste dasselbe, unten abfliessend, das Reservoir immer von neuem füllen.

Damit war die Aufgabe zur folgenden einfacheren geworden. Das Quecksilber musste über die, durch das spezifische Gewicht desselben und den Atmosphärendruck gegebene Grenze gehoben werden; die erste Möglichkeit, das zu tun, wäre die Anwendung von Druckluft, diese setzt aber einen geschlossenen Apparat voraus. Es schien

daher einfacher, dasselbe auf anderem Wege zu versuchen. Oft genug, und nicht immer zur Befriedigung, war beobachtet worden, dass beim Messen der Leistungsfähigkeit der kleinen Wasserluftpumpen mittelst der Barometerprobe, durch vorzeitiges Fortziehen oder unruhiges Halten des Quecksilbergefässes Luft in die Messröhren gelangend, das Quecksilber weit über 760 mm. in die Wasserpumpen gerissen wurde. Diese unerwünschte Leistung beigemischter Luft wurde in Dienst zu stellen versucht, und in der Tat gelang es sehr bald, durch Zuführung von Mischluft das Quecksilber weit über die gewohnte Grenze von 760 mm. zu heben, ohne Anwendung von Druckluft oder Ventilen irgend welcher Art. Damit war die Aufgabe gelöst. Nur auf möglichstes Ausscheiden der beigemengten Luft und richtige Wahl der Mengen- und Grössenverhältnisse war noch Rücksicht zu nehmen.

Die nach diesen Grundsätzen ausgeführte Pumpe hat sich auch für rein physikalische Zwecke und in der Elektrotechnik für die Glühlampen-Fabrikation wohl bewährt. Für diese besonderen Zwecke sind eine Reihe von Modifikationen und Verfeinerungen notwendig geworden, die hier zu beschreiben nicht am Platze wäre; es genügt, auf den folgenden Seiten die Pumpe zu beschreiben, wie wir sie angewendet haben, und wie sie auch mit unwesentlichen Änderungen in der chemischen Industrie Eingang gefunden hat.

Automatische Quecksilberluftpumpe.

Der auf Tafel 8 dargestellte Apparat besteht naturgemäss aus zwei Teilen, der eigentlichen Pumpe, und dem Quecksilberhebeapparat. Die Pumpe ist die früher beschriebene. In dem Pumpenkörper K mündet das Quecksilberzuleitungsrohr c, d', dem das engere Einfluss-

rohr *d* eingeschmolzen ist; vom Pumpenkörper führt bei *a* das Fallrohr in die vorgelegte Flasche *k, l*, der bei *m* ein nach unten gebogener Stutzen angeblasen ist. Dem Luftfang *N* ist eine etwas andere Form gegeben worden; in das pilzförmige Glasgefäss *n* taucht das Rohr *p*, das dem Zuleitungsrohr *d', c* bei *d'* angeschmolzen ist, fast bis auf den Boden; gerade im andern Sinne führt das Rohr *r* dicht bis unter die Wölbung des, das seitlich abgebogene Rohr *z* tragenden Stutzens; das zugeführte Quecksilber fliesst beim Pumpen aus *r* innerhalb des luftverdünnten Raumes in *N* über und wird am unteren Ende des Luftfanges wieder fortgesogen. Die ihm dadurch erteilte Bewegung ist geeignet, es möglichst von Luft zu befreien. *r* ist von seinem unteren Ende aus mittelst des Atmosphärenschlauches D_8 mit dem Quecksilberreservoir *R* verbunden; demselben ist eine besondere Form, wie sie die Zeichnung zeigt, gegeben worden; der Vorteil derselben besteht darin, dass es nicht nötig ist, auf die Einstellung der Höhe des Reservoirs besondere Sorgfalt zu verwenden, da das der grossen Kugel angeschmolzene weite Rohrstück selbsttätige Einstellung gestattet. Bei *b* mündet das zum Apparat führende Rohr *g* in den Pumpenkörper *K*; dasselbe trägt, als Nebenapparate wiederum, das Manometer *M* und den Vakuumprüfer *S*, dazu den Hahn *H*. Das ist die Pumpe.

Der Hebeapparat ist auf dem beweglichen Schlitten *F* angebracht, der auch das Reservoir *R* auf einem durchlochten Konsol trägt, welches leider auf der Zeichnung anzubringen vergessen ist. Zusammen setzt sich der Hebeapparat aus der Quecksilbersammelflasche *Q*, die durch den Schlauch *G* mit *k, l* verbunden ist, dem Heberohr *H*, und dem Barometerrohr *B*. Das Sammelgefäss ist in Fig. 3 der Tafel noch besonders gezeichnet; N° 3, Fig. 3, zeigt die Form des eigentlichen Sammelgefässes, in dessen

ausgestülpten oberen Teil der Cylinder N° 2 passt, dessen Boden nach innen gezogen und oben abgeschnitten ist; N° 1, mit zwei Tubuli versehen, passt in den oberen umgefalteten Rand des erweiterten Teiles von 3. Durch den oberen Tubulus von 1, und den abgeschnittenen Boden von 2, führt das Heberohr *H* Fig. 1 bis fast auf den Boden von *Q*; etwa 2 cm. über seinem unteren offenen Ende trägt *H* bei *O* eine kleine kreisrunde Oeffnung von ± 0,5 mm. Durchmesser; das oberste Ende von *H* ist mittelst gut passenden Gummischlauches mit dem aus der Erweiterung des Barometerrohres *B* abführenden, nach unten gebogenen, gleichweiten Rohr *h* verbunden. Der untere engere Teil von *B*, der bei *u* hakenförmig nach oben gebogen ist, taucht bis in den untersten Teil von *R*. Oben an *B* ist ein knieförmig gebogenes Rohr angeschmolzen, das bei *l* zur Kugel aufgeblasen ist, und an seinem anderen Ende den Dreiwegehahn 3 W_1 trägt; die beiden noch freien Wege desselben tragen Atmosphärenschläuche, von denen der eine D_2 zu dem Hahn *H* des Rohres *g* und somit zur Pumpe zurückführt. Der andere Schlauch *D* führt zu einem zweiten Dreiwegehahn 3 W_2, der in einer mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Flasche steckt, von der ein zweites Rohr über einen Trockenapparat zur Wasserpumpe führt.

An allen Stellen, wo das Quecksilber mit Luft in Berührung kommen kann, sind Chlorcalciumröhren vorgelegt. Um die durch *o* mitzureissende, zum Heben des Quecksilbers zu verwendende Luft möglichst rein einzuführen, wird dieselbe durch Watte filtrirt. Das geschieht, indem man dieselbe durch einen ½ Litr. Kolben, dem unten ein Rohr angeschmolzen ist und der mit Watte Lagenweise angefüllt ist, durchsaugt; diese Luft wird noch besonders durch einen guten Trockenapparat getrocknet und der letzten Spuren Feuchtigkeit dadurch

beraubt, dass No. 2, Fig. 3, der Einsatz des Sammelgefässes *Q*, mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt wird. Um den Eintritt anderer Luft in *Q* zu vermeiden, wird der umgefaltete Rand des unteren Teiles mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gefüllt.

Dass für guten Verschluss aller Kautschukstöpsel und Schlauchverbindungen Sorge getragen werden muss, ist selbstverständlich und braucht nicht besonders erwähnt zu werden. D_3 darf nicht gefettet werden, bei D und D_2 hat das jedoch keinen Anstand. Von Vorteil ist es beim Ueberstülpen sowohl, als bei etwaigem Lösen der Kautschukschläuche vom Glas, dieselben etwas anzuwärmen; solch Erweichen der dickwandigen Schläuche erleichtert diese sonst immer Gefahr drohende Operation wesentlich.

Der vorbeschriebene Apparat ist in Deutschland, Oesterreich, der Schweiz, England und Frankreich durch Patent geschützt; für Amerika das gleiche zu erreichen, sind die Vorbereitungen getroffen.[1])

Ist der Apparat und auch der Luftfang, wie das bei der Handpumpe beschrieben, mit Quecksilber gefüllt, und durch die Klemme *Kl* der Schlauch D_3 verschlossen, so wird *H* so gerichtet, dass eine Verbindung der Pumpe mit $3W_1$ hergestellt ist; $3W_1$ steht so, dass der ganze Hebeapparat ausgeschaltet, und D_2 mit D verbunden ist; $3W_2$ vermittelt, unter Abschluss der äusseren Luft, über die Trockenflasche P_2O_5 die Verbindung mit der Wasserpumpe, dieselbe wird ange-

[1]) Mit der Ausführung des Apparates ist Herr Carl Kramer in Freiburg i/B. seitens des Patentinhabers betraut worden; wir haben es daher auch nicht nötig befunden die Grössenverhältnisse hier näher anzugeben.

stellt und Pumpe und Apparat bis zur äusserst möglichen Grenze, also bis auf einen Druck von etwa 10 bis 15 mm., evakuirt. Ist das geschehen, so wird Hahn *H* geschlossen, $3 W_1$ derart umgeschaltet, dass D_2 ausgeschlossen bleibt, und nun die Verbindung zwischen Wasserpumpe und dem Quecksilberhebeapparat hergestellt ist. Tauchen *H* und *B* unter Quecksilber, und wäre bei *O* die kleine Öffnung in *H* nicht vorhanden, so würde in *B* wie in *H* das Quecksilber entsprechend der Wirkungsgrösse der Wasserpumpe gehoben werden und somit Stillstand eintreten. Durch die kleine Öffnung bei *O* wird aber neben dem von unten eintretenden Quecksilber auch etwas Luft in *H* hineingesogen, es bildet sich infolgedessen eine, übrigens in lebhafter Bewegung befindliche, Säule von abwechselnd Luft und Quecksilber, die natürlich in ihrer Gesammtheit wesentlich höher als 760 mm. gehoben werden wird.

Das so gehobene Quecksilber gelangt in die Erweiterung des Barometers *B*, hat hier Gelegenheit sich von der Luft zu trennen, und fällt auf die Kuppe des aus *R* in *B* gehobenen Quecksilbers; das Mehrgewicht wird durch Austreten von Quecksilber aus *B* bei *u* ausgeglichen und auf diese Weise *R* gefüllt, so lange noch in *Q* genügend Quecksilber vorhanden ist. Wird während der Zeit dieses Spieles die Klemme *Kl* geöffnet, so strömt aus *d* das Quecksilber in *K*, gelangt, Luft mitreissend, durch das Fallrohr in *k*, *l* und fliesst von dort aus *m* durch *G* nach *Q* über; hier wird es wieder gehoben, gelangt auf diese Weise wieder in *R*, um nach *K*, *k*, *l* und *Q* zu gelangen, d. h. es setzt so, in beständigem Kreislauf, im Fallen stets Luft mitreissend und in *k*, *l* wieder abgebend, das Spiel fort.

Die Schnelligkeit des Betriebes hängt, sonst gleiche Bedingungen vorausgesetzt, wie wir schon bei der Be-

sprechung der Handpumpe betonten, allein von der Höhe von d' über dem Niveau des Quecksilbers in R ab; dieses Niveau wird aber, je nachdem mehr oder weniger Quecksilber aus Q nach B gehoben wird, sich höher oder tiefer einstellen, dazu eben giebt das an die grosse Kugel von R angeschmolzene weitere Rohr den nötigen Spielraum her, d. h. also, die Schnelligkeit des Betriebes hängt in allen Fällen von der jeweiligen Leistung der Wasserluftpumpe ab. Schafft dieselbe gut, und zieht sie viel Luft, so wird mit derselben viel Quecksilber gehoben, das Niveau steigt in R, das Quecksilber strömt in kräftigem Strahle über, und der Apparat wird sehr schnell funktioniren. Verlangsamt sich die Leistung der Pumpe, so findet das Umgekehrte statt, und der Apparat wird auch langsamer arbeiten. Hört durch einen Zufall die Wasserpumpe zu arbeiten ganz auf, so läuft das Quecksilber so weit ab, bis der Niveauunterschied R nach d' den Atmosphärendruck erreicht hat, dann steht die Pumpe still. Damit beim wieder in Gang setzen nicht etwa durch u Luft nach B gelangen kann, ist der röhrenförmige Fortsatz von R so lang gewählt, dass selbst nach erreichtem Tiefpunkt noch genügend Quecksilber zum Füllen von B bis zur Barometerhöhe vorhanden ist. Beginnt die Wirkung der Wasserpumpe von neuem, so tritt auch alsbald die Quecksilberpumpe wieder in Funktion.

Ist etwas zu viel Quecksilber in dem Apparat enthalten, so dass bei zu starkem Ueberströmen O endlich durch Steigen des Quecksilbers in Q verschlossen wird, so bildet sich in H ein einfaches Barometer, das Quecksilber läuft wie vorhin noch bis zum Tiefpunkt in R ab, und die Pumpe steht wiederum still. In allen Fällen findet also s e l b s t t ä t i g e r A u s g l e i c h statt und bedarf die Pumpe keinerlei ängstlicher Beaufsichti-

gung, da sie im äussersten Falle einfach zu funktioniren aufhört, ohne dass damit irgend welche Gefahr für den Apparat verknüpft ist.

Neben diesem Vorteile selbsttätiger Regulirung und einfachster Konstruktion, welch letztere noch ein geringes Mass von Zerbrechlichkeit mitbedingt, zeichnet die Pumpe noch die grosse Schnelligkeit des Arbeitens vor allen anderen vorteilhaft aus. Zur Illustration dieser letzteren Eigenschaft diene folgendes. Es wurden neben einander folgende Versuche angestellt: a) mit der vorzüglich arbeitenden, automatischen Verdrängungspumpe System de Khotinsky, gebrauchte Quecksilbermasse 26 K., b) mit oben beschriebener Pumpe, gebrauchte Quecksilbermasse 7 K., es wurden ausgepumpt 4 Glühlampen à 100 ccm. und ein Volumometer von 300 ccm., zusammen 700 ccm.

a) **de Khotinsky**	b) **Kahlbaum**	c) **Kahlbaum** II. Versuch
nach 56 Min. pumpen	nach 20 Min. pumpen	nach 20 Min. pumpen
Verdünnung $^1/_{820}$ mm	Verdünnung $^1/_{800}$ mm	Verdünnung $^1/_{1160}$ mm
nach 60 Min. pumpen	nach 30 Min. pumpen	
Verdünnung $^1/_{870}$ mm	Verdünnung $^1/_{1380}$ mm	

Ein in Wien im September 1892 angestellter vergleichender Versuch mit der Raps'schen Pumpe ergab, dass mit derselben in 4 Stunden noch nicht der gleiche Verdünnungsgrad erreicht war, wie ihn die oben beschriebene Pumpe in 40 Minuten erzeugte.

Es wurde in diesen Fällen eine Pumpe mit 2 Luftfängen angewandt, und handelte es sich natürlich bei diesen Versuchen um geschlossene Apparate.

Bei den von uns veranstalteten Siedeversuchen ist die Verdünnung selbstredend eine wesentlich geringere, doch gelang es dabei in fast allen Fällen dieselbe so weit zu treiben, dass am Manometer ein Druck nicht mehr abzulesen war, derselbe wurde dann mit 0 mm. bezeichnet.

Kahlbaum.

Schliffe und Hähne.

Die an Pumpen und Apparaten angebrachten Schliffe leiden, wenn die hergebrachte Form für den Quecksilberverschluss gewählt wird, an einem erheblichen Mangel; bekanntlich werden sie in der Weise hergestellt, dass an das obere Ende der Scheide ein Glasbecher angeschmolzen wird, der, wenn von oben der Stempel hineingepasst ist, mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit beschickt wird. Soll nun aus irgend welchem Grunde der Stempel wieder gelöst werden, so muss das Quecksilber vorher abgesogen werden, was jedoch niemals vollkommen gelingen kann, so dass, wenn dann der Apparat geöffnet wird, stets etwas Quecksilber, ihn verunreinigend, in denselben gelangt; dass das immer vom Uebel braucht nicht betont zu werden; und doch kann das auf die einfachste Weise vermieden werden, wir haben dazu nur nötig, dem Schliff folgende Form zu geben: anstatt der Scheide wird der Stempel auf den festen Teil des Apparates aufgeschmolzen und dieser trägt dicht unter seinem unteren, weiteren Ende den zur Füllung mit Quecksilber bestimmten Glasbecher angeschmolzen. Ueber den Stempel wird dann die Scheide gestülpt und darauf der Becher mit Quecksilber gesperrt. Fig. 2 auf Tafel 8 zeigt einen solchen Schliff. N° 3 stellt den Stempel mit Becher dar, N° 2 die Scheide und N° 1 den geschlossenen und mit Quecksilber gesperrten, luftdichten Verschluss. Es ist klar, dass bei dieser Anordnung niemals Quecksilber in den Apparat gelangen kann, zudem lässt ein solcher Schliff sich besser reinigen, da der feststehende Teil desselben nur von aussen und nur der freie, der also immer mit seiner Oeffnung nach unten gehalten werden kann, innen zu reinigen ist, was bekanntlich bei den nach dem alten

System hergestellten Schliffen zum Schaden derselben, in entgegengesetzter Weise der Fall ist.

Bei dem Hahn *H*, der in der automatischen Pumpe die Verbindung zwischen der Wasserpumpe und der eigentlichen Quecksilberpumpe beim Vorpumpen vermittelt, ist stets die Gefahr einer Undichtigkeit zu befürchten; vermieden kann der Hahn nur durch eine nicht ganz einfache Anordnung werden; es war deshalb darnach zu streben, auch hier einen möglichst vollkommenen Verschluss zu erzielen. Da lag denn wieder die Anwendung von Quecksilber als Sperrmittel nahe.

Hähne mit Quecksilberverschluss sind auch wohl schon konstruirt worden, doch ist uns eine praktische Form bisher noch nicht zu Handen gekommen, wir glauben daher mit Angabe einer solchen einigermassen einem Bedürfniss entgegen zu kommen.

Ein solcher Hahn sei in folgendem beschrieben.

Der Hahn, den wir für die Pumpe verwenden, hat zunächst nur einen Arm, der den Verbindungsschlauch nach dem Dreiwegehahn und der Wasserpumpe trägt; der andere Arm ist statt an der gebräuchlichen Stelle, an dem unteren, engeren Teile des äusseren Hahnkükens angeschmolzen, so dass dadurch die eine Oeffnung desselben fortfällt. Der innere, bewegliche Hahnkörper ist hohl und trägt nur eine einfache Durchbohrung. Zwischen dem Wirbel und dem Konus ist um den letzteren ein so weiter Glasbecher geschmolzen, dass derselbe auch das äussere Hahnküken noch frei umspielt; dieser Becher ist bestimmt, das sperrende Quecksilber aufzunehmen und muss infolge dessen, wenn der Hahn am Apparat sitzt, nach o b e n geöffnet sein; daraus folgt, dass der Hahn stets in umgekehrter Lage befestigt ist wie das bei wagerechten Leitungen sonst gebräuchlich. Ist der Hahn geöffnet, so nimmt die Luft ihren Weg

durch den hohlen Körper und die Durchbohrung desselben in den freien Arm. Soll der Hahn geschlossen werden, so kann derselbe, was einen weiteren Vorteil darstellt, um 180° statt nur um 90° gedreht werden. Der Zutritt der äusseren Luft wird durch das sperrende Quecksilber gehindert, und somit ist der Zweck, einen absolut dichten Hahnverschluss zu haben, erreicht.

Diese Anordnung erlaubt zugleich noch eine reiche Variation in Drei- und Vierwegehähnen, ohne dass es dabei notwendig ist, dem Hahnkörper Röhrchen einzuschmelzen, es kann das alles durch entsprechende Anordnung der Durchbohrungen erreicht werden; jedoch ist darüber hier nicht zu berichten, das soll an anderer Stelle geschehen.

Kahlbaum.

Der weiter oben beschriebene Apparat zur Bestimmung des Kochpunktes, gemessen in der Flüssigkeit selbst, wurde nur, wie schon gesagt wurde, bei Anwendung der Wasserluftpumpen gebraucht; für sehr viel geringere Drucke ist derselbe nicht wohl zu verwenden,[1]) weil einmal ein Ueberhitzen sich schwer würde vermeiden lassen, und weil weiter, und besonders bei länger währendem Erhitzen unter so tiefen Drucken, so viel, auch von den hochsiedenden Flüssigkeiten, selbst bei energischster Kühlung durch Verdampfen verloren gehen würde, dass nicht wohl genügend einheitliches Material hätte beschafft werden können. Es musste also ein anderer Apparat und zwar ein solcher zur Anwendung gelangen, bei dem für jeden bestimmten Druck, der schnell variirt werden konnte, die Flüssigkeit besonders bis zu einem

[1]) Um seine Brauchbarkeit zu prüfen, ist derselbe gleichwol, wie aus dem folgenden noch ersichtlich, bei einigen Gemengen auch für tiefere Drucke angewendet worden.

bestimmten Punkt, eben dem Siedepunkt unter diesem Druck, erhitzt wurde. Der für diese Bestimmung verwendete Apparat ist auf Tafel 9 abgebildet.

Apparat zur Bestimmung des Kochpunktes, gemessen in der Flüssigkeit selbst unter Anwendung der Quecksilberluftpumpe.

Der mit Siedeerleichterern wohlgefüllte Rundkolben *K* trug einen seitlichen Stutzen *S.*, auf dessen Schliffstelle Sch_1 die Capillare *c*, *c'* eingepasst war, dieselbe reichte bei *c'*, wenig nach oben gebogen, bis fast auf den Boden von *K*, an ihrem oberen Ende war über dieselbe ein dickwandiger Gummischlauch gestülpt, der eine Klemme *Kl* trug und zur Trockenflasche *T* führte. An den Hals *H* des Kolbens *K* war das Rohr *R* angeschmolzen, das bei Sch_2 auf die Vorlage *V* aufgeschmolzen war.

Der Teil des Rohres *R*, der in die Vorlage reichte, war verengt nach unten gebogen und trug an seiner oberen Wandung eine Öffnung, durch die die aus *c*, *c'* in den Apparat gelangende Luft abgesogen wurde. Der Hals *H* war oben durch den Schliff Sch_3 geschlossen, der einen Haken trug, an dem das, die Temperatur der Flüssigkeit angebende, Thermometer *t* aufgehängt war. Auf den Hals H_1 der Vorlage *V* war ein Schlangenkühler *L* bei Sch_4 aufgeschliffen, derselbe führte über das Barometer *B*, das wie die anderen früher benützten frei aufgehängt war und in das weite Gefäss *G* tauchte, zu den zwei grossen, je etwa 10 Ltr. haltenden Vorlegeflaschen V_1 und V_2. Die Verbindung dieser Flaschen mit dem Schlangenkühler wurde durch je einen Dreiwegehahn vermittelt, damit dieselben nach Bedürfniss ein- oder ausgeschaltet werden konnten. Da, wie wir schon sagten, auch bei stärkstem Kühlen immer etwas von den Flüssigkeiten ver-

dampfte, war zum Schutz der Pumpe zwischen dieser und V_2 noch eine Reihe von Absorbtionsschlangen, wie wir dieselben schon früher anwandten, die mit konzentrirter Schwefelsäure oder mit Kaliumhydrat gefüllt waren, eingeschoben. Da es darauf ankommt, einen ganz bestimmten Punkt als Siedepunkt festzuhalten und es schwer, ja unmöglich ist in jedem Falle zu sagen, jetzt gerade siedet die Flüssigkeit, so war R zunächst nicht nach unten, sondern nach oben gerichtet, um erst bei P den Weg nach unten zu nehmen. Als Siedepunkt wurde dann in allen Fällen die Temperatur gewählt, die abgelesen wurde wenn die, die kalten Wandungen benetzende Schicht condensirten Dampfes, deren Aufsteigen immer das erste Zeichen wirklichen Siedens ist, und deren Bewegung auf das Genaueste verfolgt werden konnte, bis an den Wendepunkt des Rohres gelangt war und hier als erster fliessender Tropfen Flüssigkeit übergehend nach unten sich bewegte. Es bietet diese Anordnung neben dem Vorteil in allen Fällen einen bestimmten Punkt, und einen für alle Flüssigkeiten und Drucke entsprechenden Punkt als Siedepunkt festzuhalten, den weiteren Vorteil, dass bei den Bestimmungen nur sehr wenig Flüssigkeit überdestillirt, und infolgedessen mit derselben Füllung des Apparates eine sehr grosse Reihe von Bestimmungen ausgeführt werden kann. Die geringe Menge des Destillats bürgt auch dafür, dass eine Aenderung der Homogenität der Flüssigkeit nicht stattfindet und dass auch sonst immer unter gleichen Umständen beobachtet wird.

Es soll nicht bestritten werden, dass diese Art der Beobachtung eine gewisse Willkür in sich schliesst; dass dieselbe aber nicht von einschneidender Wirkung war, ging auf das deutlichste aus dem Gange der Temperatur während des Aufsteigens der Dampfsäule hervor, der

lehrte, dass die Temperaturschwankungen zu vernachlässigend geringe waren, und geht weiter noch deutlich daraus hervor, dass die Beobachtungen, die in den verschiedenen Apparaten gemacht und in einander übergreifen, keine Differenzen zeigen, und noch weiter daraus, dass auch die Kurven von ihrer stetigen Krümmung nichts einbüssen, wenn sie aus dem Beobachtungsmaterial, das mit dem einen Apparat gewonnen wurde, in das mit dem andern erzielte übergehen. Für höhere Drucke ist jedoch der Apparat nicht wohl geeignet.

Wie weit die Uebereinstimmung der Beobachtungen, die in den zwei verschiedenen Apparaten angestellt wurden geht, möge die folgende kleine Tabelle 45 lehren, die wir aus den später noch mitzuteilenden Versuchen mit der Normal-Heptylsäure und der Caprinsäure zusammengestellt haben. Wenn auch die Bestimmungen nicht immer in gleichem Masse günstig ausgefallen sind, wie es diese Tabelle zeigt, so ist dieselbe doch jedenfalls beweisend für die Zulässigkeit der von uns gewählten Methode zur Festlegung eines bestimmten Siedepunktes.

Tabelle 45.

Normal-Heptylsäure.

Art der Pumpe.	Druck.	Temperatur.
Quecksilber	23,3 mm	127,9° C.
Wasser	23,1	127,8
Quecksilber	20,0	125,6
Wasser	19,5	124,3
Quecksilber	18,8	124,2
Wasser	18,0	122,8
Wasser	14,5	118,6
Quecksilber	12,1	116,3

Caprinsäure.

Art der Pumpe.	Druck.	Temperatur.
Wasser	11,3 mm	154,2° C.
Quecksilber	11,6	154,6
Wasser	12,4	155,8
Quecksilber	12,8	156,6
Wasser	13,2	156,8
Quecksilber	13,6	157,8
Wasser	13,8	157,7
Quecksilber	14,2	158,4
Wasser	14,4	158,6
Quecksilber	16,0	160,7
Wasser	16,4	162,2

Die Bestimmungen in dem oben beschriebenen Apparate wurden in allen Fällen von zwei Beobachtern gemeinschaftlich ausgeführt und die Stellung der Kuppe des Barometers stets mit dem Fernrohr abgelesen. Gesiedet wurde sowohl aus dem Oelbad, als über freiem Feuer.

Während der eine Beobachter das Erwärmen leitete, meldete der Andere wann eben der erste Tropfen bei P überging, der eine Beobachter notirte nun die Temperatur, während der andere den Druck ablas; dann wurde von dem einen der Atmosphärendruck bestimmt und vom anderen die Temperatur des Quecksilbers. Beobachtet wurde, wie das auch die Tabellen zeigen, bald bei sinkendem, bald bei steigendem Druck, bald im Apparat mit sehr grossem Lumen, d. h. mit beiden angehängten Vorlegeflaschen, bald mit nur einer solchen, oder mit kleinem Lumen, in welchem Falle beide Flaschen ausgeschaltet waren. Die Luftzufuhr durch die Kapillare wurde auch bei diesem Apparat mit Hilfe der Klemme auf das Sorgfältigste geregelt.

Sämmtliche Flüssigkeiten siedeten meist nach einmaligem, nicht zu heftigem Stossen, bei jeder einzel Beobachtung, durchaus ruhig, im Allgemeinen bei den niedrigen Drucken ruhiger, als bei den höheren.

Bei den Bestimmungen in diesem Apparat konnte die Beobachtung gemacht werden, auf die wir schon früher angespielt haben. Bei den allerniedrigsten Drucken war genau zu beobachten wie nur an den Oberflächen das Verdampfen stattfand, die aus der Kapillare in einzelnen Blasen aufsteigende Luft gab dazu so gute Gelegenheit, dass sich ein solcher Versuch geradezu als Vorlesungsversuch empfehlen lässt. Beim Aufsteigen in der erhitzten Flüssigkeit gewannen die Luftbläschen, die schon, was wohl zu bemerken, beim Eintritt in die Flüssigkeit unter dem im Apparat herrschenden Druck standen, ganz gewaltig an Ausdehnung, so zwar, dass die zuerst etwa Stecknadelknopf grossen beim Austritt den ganzen freien Raum des Apparates, also etwa 20 ccm. ausfüllten, während die ganze übrige Flüssigkeitsmasse unbewegt und ruhig erschien. Dabei führten die Blasen soviel Dampf mit, dass in der Tat die Wandungen von H und R, was wir als Kennzeichen des eigentlichen Siedens betonten, von einer Schicht condensirten Dampfes völlig benetzt waren. Es scheint uns damit der experimentelle Beweis für unsere Auffassung erbracht zu sein, dass in der Tat alles Sieden nur an Oberflächen sich abspielt.

Auch bei diesen, wie bei den mit der Wasserluftpumpe angestellten Versuchen tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit und gab somit die Temperatur dieser Schicht, nicht aber des Dampfes an; wäre die Flüssigkeit vollkommen unbewegt, so würde auch hier der Einfluss des Höhendruckes auf diese Flüssigkeitsschicht, so wie es sich um sehr tiefe Drucke handelt,

nicht zu vernachlässigen sein, beträgt doch bei der Pelargonsäure z. B. die Temperaturdifferenz für den letzten mm. nach unseren Bestimmungen etwa 16°; da aber die Flüssigkeit beständig bewegt war, und dabei die Thermometerkugel stets von Dampf umspült wurde, so glauben wir von einer Berücksichtigung dieser Fehlerquelle absehen zu dürfen, zumal es uns an einem Maasse für die wirkliche Grösse derselben gänzlich mangelt.

Gehen wir nun zur Mitteilung der mit Hilfe dieser beiden Apparate angestellten Versuche über.

Kahlbaum.

Die Beobachtungen.

1. Normale fette Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Die sämmtlichen Säuren wurden von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen und nach scharfem Trocknen einer sorgfältigen Reinigung, sei es durch mehrfaches Ausfrieren, sei es durch fraktionirte Destillation im luftverdünnten Raum mit Hilfe des Schulz'schen Apparates,[1]) unterzogen. Aus der besten Fraktion wurde ein Teil zur Bestimmung des Siedepunktes, ein anderer Teil für die Füllung der Apparate benützt, dazu wurden stets etwa 50 ccm. benötigt. Nach beendeter Versuchsreihe wurde der Siedepunkt noch einmal kontrollirt; waren besondere Reinigungsmethoden notwendig, so sind dieselben an der betreffenden Stelle mitgeteilt.

Ameisensäure.

Bei der Ameisensäure verbot der niedere Siedepunkt die Bestimmungen mit der Quecksilberpumpe, sie wurde

[1]) H. Schulz, Deutsche chem. Gesell. Ber. Bd. 23. 1890, pag. 3568.

also nur unter Zuhilfenahme der Wasserpumpe geprüft. Bei den Messungen bei ganz niederen Temperaturen wurde gar keine Flamme verwandt, sondern es der langsam steigenden winterlichen Temperatur des ungeheizten Beobachtungsraumes überlassen, das Geschäft des Heizens zu übernehmen; dass dieses Vorgehen sich durchaus bewährt hat, ist aus den Zahlen ersichtlich.

Die angewandte Säure war die gleiche wie sie bei der statischen Methode zur Anwendung gelangte, sie hatte den Siedepunkt 100,0° C. und den Schmelzpunkt 8,2° C. Die Temperaturmessungen wurden mit dem Thermometer Th 2076 ausgeführt.

In der folgenden Tabelle, die zunächst wieder die Originalbeobachtung ohne jede Korrektur bringt, haben die Ueberschrift der Kolonnen folgende Bedeutung:

T. = Temperatur des Quecksilbers in den Barometern Bv und Bh.

Bv. o. = Stellung der obern Quecksilberkuppe im vorderen Heberbarometer.

Bv. u. = Stellung der Quecksilberkuppe im kürzeren Schenkel des gleichen Barometers.

Bh. = Stellung der oberen Kuppe im Gefässbarometer, hiervon mussten 8,9 mm. als der Höhe des Quecksilbers im Gefäss abgezogen werden.

Temp. = Temperatur der siedenden Flüssigkeit.

B. K. = äusserer Luftdruck am Kramer'schen Barometer.

T. K. = Temperatur desselben.

B.K.red. = die auf 0° reducirte Quecksilberhöhe dieses Instrumentes.

B.$\frac{v+h}{2}$ red. = die auf 0° reducirten mittleren Höhe der Barometer Bv und Bh.

Druck = der im Apparat herrschende Luftdruck.

Tabelle 46.

Ameisensäure flüssig.

Wasserluftpumpe.

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck.
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
7	957,9	237,0	730,0	1,0	733,0	12	731,6	720,1	11,5
7	958,1	236,8	730,4	0,5	732,8	11	731,5	720,5	11,0
8	954,0	241,2	722,0	10,9	733,9	11	732,6	711,9	20,7
8	953,5	241,8	720,9	12,1	734,3	11	733,0	710,8	22,2
8	953,0	242,4	719,9	12,9	734,3	11	733,0	710,3	22,7
8	952,1	243,3	718,1	14,1	734,3	11	733,0	708,0	25,0
8	951,6	244,0	716,9	15,1	734,4	11	733,1	706,8	26,3
8	950,7	244,9	715,1	16,5	734,4	11	733,1	705,0	28,1
8	950,0	245,5	713,8	17,5	734,4	11	733,1	703,6	29,5
8	949,6	246,0	712,9	18,1	784,6	11	733,3	702,8	30,5
10	951,2	244,2	716,3	15,9	734,7	11	733,4	706,0	27,4
10	950,6	245,1	714,8	17,1	735,0	11	733,7	704,5	29,2
10	950,0	245,9	713,4	18,2	735,2	11	733,9	703,1	30,8
7	949,8	245,7	713,4	19,0	730,8	13	735,3	703,4	31,9
8	949,0	246,5	711,8	20,3	737,2	13	735,7	701,7	34,0
8	948,0	247,7	709,6	21,5	737,2	13	735,7	699,5	36,2
10	946,9	248,9	707,2	23,0	737,2	13	735,7	696,9	38,8
10	946,3	249,8	705,8	23,8	737,2	13	735,7	695,5	40,2
10	945,6	250,6	704,3	24,6	737,2	13	735,7	694,0	41,7
10	944,8	251,3	702,8	25,5	737,3	13	735,8	692,5	43,3
10	943,9	252,1	701,1	26,4	737,4	13	735,9	690,8	45,1
10	943,1	253,0	699,4	27,1	737,4	13	735,9	689,1	46,8
10	942,2	253,9	697,6	28,0	737,6	13	736,1	687,3	48,8
10	941,2	254,8	695,6	28,8	737,7	13	736,2	685,3	50,9
10	940,1	256,0	693,4	29,8	737,8	13	736,3	683,1	52,2
10	939,2	257,0	691,5	30,6	737,8	13	736,3	681,2	55,1
10	938,1	258,0	689,5	31,4	738,2	13	736,7	679,1	57,6
11	936,3	260,2	685,4	33,0	738,5	12	737,1	675,0	62,1
11	935,0	261,5	682,8	33,8	738,7	12	737,3	672,3	65,0
12	934,5	261,9	681,9	34,2	738,8	12	737,4	671,4	66,0
10	960,0	235,3	733,9	7,2	741,8	13	740,2	723,5	16,7

Tabelle 46 (Fortsetzung).

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck.
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
10	961,0	234,3	736,0	5,0	741,8	13	740,2	725,6	14,6
10	961,8	238,6	737,2	3,6	741,8	13	740,2	726,9	13,3
10	962,3	233,2	738,5	2,0	741,9	13	740,3	728,0	12,3
11	962,6	233,0	738,6	1,3	741,3	13	739,7	728,2	11,5
11	962,3	233,3	738,0	2,0	741,2	13	739,6	727,6	12,0
11	961,1	234,7	735,4	5,1	741,3	13	739,7	725,0	14,7
11	960,5	235,1	734,3	6,3	741,3	13	739,7	724,0	15,7
11	958,9	237,0	731,0	9,8	741,3	13	739,7	720,6	19,1
11	957,9	237,9	729,2	11,2	741,4	13	739,8	718,7	21,1

Nach ihrer Grösse geordnet, geben wir nachstehend die beobachteten Drucke nebst den dazugehörenden Kochpunkten noch einmal wieder, wie dieselben zur Konstruktion der Kurve auf Tafel B benutzt wurden.

Tabelle 47.

Ameisensäure flüssig.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
11,0	0,5	19,1	9,8	30,5	18,1	46,8	27,1
11,5	1,0	20,7	10,9	30,8	18,2	48,8	28,0
11,5	1,3	21,1	11,2	31,9	19,0	50,9	28,8
12,0	2,0	22,2	12,1	34,0	20,3	52,2	29,8
12,3	2,0	25,0	14,1	36,2	21,5	55,1	30,6
13,3	3,6	26,3	15,1	38,8	23,0	57,6	31,4
14,6	5,0	27,4	15,9	40,2	23,8	62,1	33,0
14,7	5,1	28,1	16,5	41,7	24,6	65,0	33,8
15,7	6,3	29,2	17,1	43,3	25,5	66,0	34,2
16,7	7,2	29,5	17,5	45,1	26,4		

Aus der konstruirten Kurve wurden die in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellten Werte abgelesen, eine Thermometerkorrektur war nicht anzubringen.

Tabelle 48.

Dampfspannkraft der Ameisensäure, nach mm. geordnet.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
10	— 1,0	25	14,3	39	23,2	54	30,1
11	+ 0,6	26	15,0	40	23,7	55	30,5
12	1,9	27	15,7	41	24,2	56	30,9
13	3,2	28	16,4	42	24,8	57	31,2
14	4,4	29	17,1	43	25,3	58	31,6
15	5,5	30	17,8	44	25,8	59	32,0
16	6,6	31	18,4	45	26,2	60	32,3
17	7,6	32	19,1	46	26,7	61	32,6
18	8,5	33	19,7	47	27,1	62	32,9
19	9,4	34	20,3	48	27,6	63	33,3
20	10,3	35	20,9	49	28,0	64	33,6
21	11,1	36	21,5	50	28,5	65	33,9
22	11,9	37	22,1	51	28,9	66	34,2
23	12,7	38	22,6	52	29,3	67	34,5
24	13,5			53	29,7		

Tabelle 49.

Kochpunkte der Ameisensäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
0	10,6	9	18,6	18	30,4	27	46,7
1	11,3	10	19,7	19	32,0	28	49,0
2	12,1	11	20,9	20	33,5	29	51,3
3	12,9	12	22,1	21	35,1	30	53,9
4	13,7	13	23,4	22	36,9	31	56,5
5	14,5	14	24,7	23	38,7	32	59,2
6	15,4	15	26,0	24	40,5	33	62,1
7	16,4	16	27,4	25	42,5	34	65,2
8	17,5	17	28,9	26	44,5	35	68,5

Kahlbaum und **Schröter.**

Essigsäure.

Die Säure wurde eine grosse Anzahl von Malen umkrystallisirt[1]), und zeigte die zur Anwendung gebrachte Portion nach N. Th. 1386 den Schmelzpunkt 16,2° C., das giebt nach angebrachter Korrektur von 0,07 = 16,1° C.; der Siedepunkt wurde mit N. Th. 818 bei 740 mm. und 17° C. zu 118,0 gefunden, d. h. es wurde für die Bestimmungen angewandt Essigsäure vom Schmelzpunkt 16,1° C. und Siedepunkt 118,7° C.

Als beste bisherige Bestimmungen sind die von Petterson[2]) anzusehen, der 117,1° C. bei 749 mm. fand,

---

[1]) Allerdings nicht „während einiger Jahre" wie das seitens der HH. Ramsay & Young geschehen ist (vergl. Deutsch. Chem. Gesellsch. Ber. Bd. 19. 1886, pag. 69), ein Vorgehen, das wir auch durchaus nicht empfehlen möchten.

[2]) Petterson, Journal f. pract. Chem. Bd. 24. 1881, pag. 293.

das wäre = 117,5° C. bei 760 mm. als Siedepunkt, als Schmelzpunkt giebt er 16,55° C. an.

Die folgenden Temperaturangaben beziehen sich auf N. Th. 1386.

Bh. tauchte bis 10,5 mm. in das Gefäss, diese Grösse ist also stets von den Angaben unter Bh. abzuziehen; sonst bleibt die Bedeutung der Kolonnen die gleiche wie bei der Ameisensäure.

Auch die Essigsäure gestattete mit einem Kochpunkt von nur 18,1° bei 10 mm. Druck nicht die Anwendung der Quecksilberluftpumpe, es musste also bei den Bestimmungen mit Hilfe der Wasserluftpumpe verbleiben.

Es folgen in der Tabelle 50 die Originalbeobachtungen.

Tabelle 50.

Essigsäure.

Wasserluftpumpe.

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C	mm.	mm.	mm.
17	924,5	206,5	728,6	28,8	736,4	18	734,3	715,9	18,4
16,5	923,0	208,0	728,0	30,9	736,6	18	734,5	713,0	21,5
16	916,7	214,5	713,1	39,6	736,7	17	734,7	700,4	34,3
12	918,4	211,9	717,6	36,5	736,1	15	734,3	705,2	29,1
12,5	922,1	208,0	724,9	31,1	735,9	15,5	734,1	712,6	21,5
13	923,3	207,1	726,8	29,3	735,9	15,5	734,1	714,6	19,5
12,5	923,9	206,5	728,0	28,0	735,9	15,5	734,1	715,9	18,2
12,5	924,1	206,0	728,9	27,4	736,0	16	734,1	716,7	17,4
13	924,8	205,6	730,0	26,4	736,1	16	734,2	717,7	16,5
13	925,3	205,0	731,2	25,2	736,2	16	734,3	718,8	15,5
13	925,8	204,5	732,1	24,3	736,3	16	734,4	719,8	14,6
12	926,1	203,8	733,1	23,0	736,6	17	734,6	720,9	13,7
12,5	928,3	201,6	737,0	17,7	736,7	17	734,7	725,0	9,7

Tabelle 50 (Fortsetzung).

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
° C.	mm.	mm.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	mm.	mm.
13	928,5	201,7	737,2	17,6	736,8	17	734,8	725,1	9,7
12	927,9	202,1	736,3	21,6	738,2	13	736,7	724,3	12,4
12	928,3	201,7	736,9	20,7	738,2	13	736,7	725,0	11,7
12,5	928,7	201,5	737,7	19,8	738,2	13	736,7	725,6	11,1
13	929,0	201,3	738,1	18,9	738,1	13	736,6	726,1	10,5
12,5	929,3	200,9	738,9	17,5	737,9	13	736,4	726,8	9,6
12	922,7	207,6	725,3	31,9	737,7	13	736,2	713,6	22,6
12,5	922,4	207,9	725,0	32,4	737,7	13	736,1	712,9	23,2
12,5	921,5	208,8	723,2	33,4	737,8	14	736,1	711,1	25,0
12	920,8	209,4	722,2	34,6	737,8	14,5	736,1	709,8	26,3
12	917,1	213,4	714,6	39,2	737,7	14	736,0	702,3	33,7
12	916,5	214,0	713,7	40,0	737,8	14	736,1	701,2	34,9
12,5	916,5	213,9	713,6	38,4	734,8	13	733,3	701,2	32,1
13	915,7	214,8	711,8	39,3	734,6	13	733,1	699,4	33,7
14	914,3	216,2	708,9	40,6	734,0	13	732,5	696,4	36,1
17,5	916,0	215,6	711,5	37,8	731,2	16	729,4	698,5	30,9
18	917,5	213,9	714,9	35,6	731,2	16	729,4	701,7	27,7
18	918,5	212,7	716,8	34,0	731,1	16	729,2	703,7	25,5
18	921,0	210,1	721,7	30,0	731,0	16	729,1	708,7	20,4
17,5	924,7	206,4	728,8	22,0	730,6	16	728,7	716,1	12,6
17	925,9	204,9	731,4	18,0	730,4	15,5	728,6	718,8	9,8
15	915,6	215,0	711,5	36,7	730,0	14	728,3	698,9	29,4
15	905,8	225,3	692,0	47,2	730,2	14	728,5	679,0	49,5
16	903,5	227,8	687,3	49,0	730,0	14,5	728,3	674,1	54,2
16	907,5	223,6	695,6	45,6	730,3	14,5	728,6	682,4	46,2
16	908,1	223,0	696,8	45,1	730,1	14,5	728,4	683,6	44,8
16	910,5	220,8	701,2	43,0	730,1	15	728,3	688,1	40,2
16,5	912,3	218,8	705,0	40,9	730,2	15	728,4	691,8	36,6
17	904,8	226,8	689,8	48,1	730,2	15	728,4	676,4	52,0
17	909,9	221,3	700,1	43,5	730,3	15	728,5	686,9	41,6
17	911,8	219,5	703,6	41,7	730,4	15	728,6	690,5	38,1
17	922,5	208,5	724,9	26,9	731,0	15,5	729,2	712,0	17,2

Nach der Grösse geordnet geben wir nachstehend die beobachteten Drucke, nebst den dazu gehörigen Kochpunkten, wie sie zur Konstruktion der Kurve auf Tafel A benutzt wurden, noch einmal wieder.

Tabelle 51.

Essigsäure.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
9,6	17,5	18,2	28,0	32,1	38,4
9,7	17,6	18,4	28,2	33,7	39,2
9,7	17,7	19,5	29,3	33,7	39,3
9,8	18,0	20,4	30,0	34,3	39,6
10,5	18,9	21,5	30,9	34,9	40,0
11,1	19,8	21,5	31,1	36,1	40,6
11,7	20,7	22,6	31,9	36,6	40,9
12,4	21,6	23,2	32,4	38,1	41,7
12,6	22,0	25,0	33,4	40,2	43,0
13,7	23,0	25,5	34,0	41,6	43,5
14,6	24,3	26,3	34,6	44,8	45,1
15,5	25,2	27,7	35,6	46,2	45,6
16,5	26,4	29,1	36,5	49,5	47,2
17,2	26,9	29,4	36,7	52,0	48,1
17,4	27,4	30,9	37,8	54,2	49,0

Nachdem die Thermometerkorrektur angebracht war, wurden aus der Kurve auf Tafel A die folgenden Werte als Dampfspannkräfte der Essigsäure abgelesen.

Tabelle 52.

Dampfspannkraft der Essigsäure nach mm. geordnet.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
10	18,1	22	31,2	34	39,4	46	45,4
11	19,5	23	32,1	35	40,0	47	45,8
12	21,0	24	32,9	36	40,5	48	46,3
13	22,3	25	33,7	37	41,0	49	46,7
14	23,5	26	34,4	38	41,5	50	47,2
15	24,6	27	35,1	39	42,0	51	47,6
16	25,7	28	35,7	40	42,5	52	48,1
17	26,7	29	36,4	41	43,0	53	48,5
18	27,7	30	37,1	42	43,5	54	48,9
19	28,6	31	37,7	43	44,0	55	49,3
20	29,5	32	38,3	44	44,5		
21	30,4	33	38,9	45	44,9		

Tabelle 53.

Kochpunkte der Essigsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
17	9,2	26	16,2	35	26,6	44	42,6
18	9,8	27	17,1	36	28,1	45	44,7
19	10,5	28	18,1	37	29,6	46	46,9
20	11,2	29	19,2	38	31,2	47	49,2
21	11,9	30	20,3	39	33,0	48	51,5
22	12,7	31	21,4	40	34,8	49	53,8
23	13,5	32	22,6	41	36,7	50	56,2
24	14,3	33	23,9	42	38,6		
25	15,2	34	25,2	43	40,6		

Kahlbaum und **Schröter.**

Propionsäure.

Diese aus Cyanaethyl hergestellte Säure zeigte einen sehr guten Siedepunkt; nach Th. 2080 kochte dieselbe unter 738,9 mm. und 14° C. bei 139,8 — 140,0° C.; das gibt korrigirt als Siedepunkt der angewandten Propionsäure 140,8° C. d. h. 0,1° C. höher als die zu den statischen Bestimmungen benützte Säure. Der Schmelzpunkt wurde wiederum zu — 24° C. gefunden.

Bei diesen Versuchen, die erst später zur Prüfung der auf statischem Wege gewonnenen Resultate angestellt wurden, ist von der Anwendung der Quecksilberluftpumpe abgesehen worden, weil auch hier unter 10 mm. Druck der Siedepunkt der Säure so tief sinkt, dass ein gedeihliches Beobachten nicht wohl möglich ist.

Die Druckmessungen wurden an zwei Gefässbarometern vorgenommen, so dass die Reihe „Bv. u.“ in Fortfall kommt; dagegen ist bei allen Beobachtungen von Bv. 12,2 und von Bh. 8,2 abzuziehen. Die Temperaturen wurden durchgehends mit N. Th. 817 gemessen.

Tabelle 54.

Propionsäure.

(Wasserluftpumpe.)

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
17	743,1	738,9	46,2	743,7	15	741,9	728,7	13,2
17	742,3	738,0	47,2	743,7	15	741,9	727,9	14,0
17	741,1	736,8	48,9	743,7	15	741,9	726,7	15,2
17	740,0	735,7	50,2	743,9	15	742,1	725,6	16,5
17	739,0	734,8	51,2	744,1	15	742,3	724,6	17,7
17	738,1	733,8	52,4	744,1	15	742,3	723,7	18,6

Tabelle 54 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
17	736,8	732,3	53,5	744,0	15	742,2	722,4	19,5
17	735,1	730,9	54,9	744,0	15	742,2	720,8	21,4
17	734,0	729,8	55,9	744,0	15	742,2	719,7	22,5
17	733,0	728,8	56,7	744,0	15	742,2	718,7	23,5
17	732,0	727,8	57,7	744,2	15	742,4	717,7	24,7
17	731,0	726,8	58,5	744,2	15	742,4	716,7	25,7
17	730,0	725,8	59,3	744,3	15	742,5	715,7	26,8
17	728,9	724,7	60,2	744,3	15	742,5	714,6	27,9
17	727,2	723,0	61,2	744,5	16	742,6	712,9	29,7
17	725,1	720,9	62,6	744,6	16	742,7	710,8	31,9
17	723,4	719,2	63,6	744,6	16	742,7	709,1	33,6
17	721,4	717,1	64,9	744,6	16	742,7	707,1	35,6
17	719,8	715,6	65,8	744,6	16	742,7	705,5	37,2
19	720,7	716,6	67,0	747,6	16	745,7	706,2	39,5
19	718,9	714,8	68,0	747,6	16	745,7	704,4	41,3
19	716,5	712,4	69,0	747,6	16	745,7	702,0	43,7
19	714,6	710,5	69,8	747,6	16	745,7	700,1	45,6
19	712,5	708,3	70,7	747,6	17	745,6	698,0	47,6
19	710,3	706,2	71,6	747,5	17	745,5	695,3	49,7
19	708,1	704,0	72,4	747,5	17	745,5	693,6	51,9
19	706,0	701,9	73,2	747,5	17	745,5	691,5	54,0
19	704,1	700,1	74,0	747,5	17	745,5	689,7	55,8
20	701,8	697,8	74,9	747,4	17	745,4	687,3	58,1
21	696,9	692,8	76,2	746,2	18	744,0	682,2	61,8
21	694,4	690,2	77,0	746,2	18	744,0	679,7	64,3
21	691,9	687,7	77,8	746,0	18	743,8	677,2	66,6
22	688,1	684,0	78,8	745,9	19	743,6	673,3	70,3
22	685,9	681,8	79,5	745,8	19	743,5	671,7	72,4
21	746,4	742,4	44,7	745,3	19	743,0	731,5	11,5

Nachstehende Tabelle 55 bringt die beobachteten Drucke mit den dazugehörigen Temperaturen nach der Grösse geordnet noch einmal wieder, wie dieselben zur Konstruktion der Kurve auf Tafel C benutzt wurden.

Tabelle 55.

Propionsäure.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
11,5	44,7	25,7	58,5	47,6	70,7
13,2	46,2	26,8	59,3	49,7	71,6
14,0	47,2	27,9	60,2	51,9	72,4
15,2	48,9	29,7	61,2	54,0	73,2
16,5	50,2	31,9	62,6	55,8	74,0
17,7	51,2	33,6	63,6	58,1	74,9
18,6	52,4	35,6	64,9	61,8	76,2
19,8	53,5	37,2	65,8	64,3	77,0
21,4	54,9	39,5	67,0	66,6	77,8
22,5	55,9	41,3	68,0	70,3	78,8
23,5	56,7	43,7	69,0	72,4	79,5
24,7	57,7	45,6	69,8		

Nachdem noch die Thermometerkorrektur in Betracht gezogen war, wurden aus der in Tafel C gegebenen Kurve die nachstehenden Werte abgelesen.

Tabelle 56.

Dampfspannkraft der Propionsäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
10	41,8	23	56,3	36	65,0	49	71,2	62	76,1
11	43,3	24	57,1	37	65,6	50	71,6	63	76,5
12	44,8	25	57,9	38	66,1	51	72,0	64	76,8
13	46,1	26	58,7	39	66,6	52	72,4	65	77,2
14	47,3	27	59,4	40	67,1	53	72,8	66	77,5
15	48,5	28	60,1	41	67,6	54	73,2	67	77,8
16	49,6	29	60,8	42	68,1	55	73,6	68	78,1
17	50,6	30	61,4	43	68,6	56	74,0	69	78,4
18	51,6	31	62,1	44	69,1	57	74,4	70	78,6
19	52,6	32	62,7	45	69,5	58	74,8	71	79,0
20	53,6	33	63,3	46	69,9	59	75,1	72	79,3
21	54,5	34	63,9	47	70,4	60	75,5	73	79,6
22	55,4	35	64,4	48	70,8	61	75,8	74	79,9
								75	80,2

Tabelle 57.

Kochpunkte der Propionsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
44	11,5	51	17,3	59	26,5	66	37,8	74	56,0
45	12,2	52	18,3	60	27,9	67	39,8	75	58,7
46	13,0	53	19,3	61	29,4	68	41,7	76	61,6
47	13,7	54	20,4	62	30,9	69	43,9	77	64,6
48	14,6	55	21,5	63	32,5	70	46,1	78	67,7
49	15,4	56	22,7	64	34,2	71	48,5	79	71,0
50	16,3	57	23,9	65	36,0	72	50,9	80	74,5
		58	25,1			73	53,5		

Kahlbaum und Schröter.

Normal-Buttersäure.

Die Schwierigkeiten, die sich der Herstellung absolut reiner Buttersäure entgegenstellten und die völlig zu heben uns nicht gelungen ist, gaben die Veranlassung, auch die Spannkraft der Buttersäure noch einmal dynamisch zu prüfen, da geringe Verunreinigungen auf die Resultate der dynamischen Methode von merklich schwächerem Einfluss als auf die statisch erhaltenen Resultate sind.

Es wurde als chemisch rein bezeichnete Buttersäure von den verschiedensten Firmen bezogen. Ein vergleichendes Studium derselben führte dahin, eine von C. A. F. Kahlbaum gelieferte Säure, die nach der von uns früher beschriebenen Methode [1]) von Methacrylsäure befreit war, zu verwenden.

Diese nun von uns für die dynamischen Bestimmungen gebrauchte Buttersäure kochte korr. bei 163,5° C. und schmolz bei —6,7° C. Unsere früheren Beobachtungen [2]) hatten ergeben: Siedepunkt 163,7° C., Schmelzpunkt — 8,5° C. Zu den Temperaturmessungen wurden benutzt N. Th. 817 und Th. 2076. Die Thermometerkorrektur ist bereits bei der Konstruktion der Kurve in Betracht gezogen worden.

Die folgende Tabelle 58 giebt die Originalbeobachtungen. Die Bedeutung der Kolonnen ist leicht verständlich oder aus der Zeichnung des Apparats ersichtlich.

Von Bv. ist bei den ersten 39 Beobachtungen 15,1 mm. abzuziehen, von Bh. 19,0 mm.; von den übrigen für Bv. 15,0 mm., von Bh. 19,2 mm. Bei der Buttersäure konnte auch die Quecksilberpumpe verwendet werden.

---

[1]) Vergl. pag. 127 ff.

[2]) Vergl. pag. 134.

Tabelle 58.

Normal-Buttersäure.

(Wasserluftpumpe.)

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$\frac{B^v + B^h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
14	745,1	749,0	62,6	738,6	11	737,3	728,2	9,1
14	744,7	748,6	63,6	738,6	11	737,3	727,6	9,5
14	743,3	747,1	65,8	738,6	11	737,3	726,3	11,0
15	742,6	746,5	66,8	738,6	11	737,3	725,6	11,7
15	741,5	745,2	68,4	738,6	11	737,3	724,4	12,9
15	740,5	744,2	69,6	738,6	11	737,3	723,4	13,9
16	738,6	742,2	71,9	738,5	12	737,1	721,3	15,8
16	737,0	740,8	73,2	738,4	12	737,0	719,8	17,2
17	736,0	739,9	74,2	738,4	12	737,0	718,8	18,2
17	735,0	738,9	75,2	738,4	12	737,0	717,8	19,2
17	734,0	737,9	76,0	738,3	12	736,9	716,8	20,1
17	733,0	736,9	76,8	738,2	12	736,8	715,8	21,0
18	731,1	735,0	78,1	737,9	12	736,5	713,8	22,7
18	730,0	733,9	78,9	737,9	13	736,4	712,7	23,7
18	729,0	732,9	79,7	737,9	13	736,4	711,7	24,7
18	727,6	731,8	80,6	737,9	13	736,4	710,6	25,8
19	726,6	730,5	81,4	737,9	13	736,4	709,2	27,2
19	725,2	729,1	82,2	737,9	13	736,4	707,8	28,6
19	724,3	728,2	82,8	737,8	13	736,3	706,9	29,4
19	722,9	726,8	83,8	737,8	13	736,3	705,5	30,8
19	721,2	725,1	84,7	737,8	13	736,3	703,8	32,5
19	719,9	723,9	85,4	737,8	14	736,2	702,6	33,6
19	718,7	722,6	86,2	737,6	14	736,1	701,3	34,8
19	716,6	720,5	87,2	737,8	14	736,1	699,2	36,9
19	715,0	718,9	88,0	737,8	14	736,1	697,6	38,5
19	713,6	717,5	88,7	737,7	14	736,0	696,2	39,8
19	712,0	716,0	89,4	737,7	14	736,0	694,7	41,3
19	710,1	714,1	90,2	737,7	14	736,0	692,8	43,2
18	708,3	712,2	91,0	737,7	14	736,0	691,0	45,0
18	706,3	710,2	91,9	737,7	14	736,0	689,7	40,0
18	704,3	708,0	92,8	737,7	14	736,0	686,9	49,1

Tabelle 58 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
18	702,1	706,1	93,6	737,7	14	736,0	685,0	51,0
18	700,2	704,0	94,4	737,7	14	736,0	682,9	53,1
18	697,9	701,8	95,3	737,8	14	736,1	680,7	55,4
18	695,3	699,2	96,2	737,8	14	736,1	678,1	58,0
18	692,6	696,5	97,2	737,8	14	736,1	675,4	60,7
18	689,8	693,8	98,0	737,8	14	736,1	672,7	63,4
18	686,1	690,0	99,2	737,9	14	736,2	668,9	67,3
18	681,7	685,6	100,6	738,0	14	736,3	664,5	71,8
19	747,8	751,9	62,4	740,9	14	739,2	730,3	8,9
19	746,6	750,8	64,4	740,9	14	739,2	729,2	10,0
19	744,4	748,6	67,5	740,9	14	739,2	727,0	12,2
19	741,8	746,0	70,6	740,9	14	739,2	724,4	14,8
19	738,8	743,0	73,4	740,6	15	738,8	721,4	17,4
19	735,4	739,7	76,6	740,6	15	738,8	718,1	20,7
19	732,5	736,8	78,9	740,6	15	738,8	715,2	23,6
19	729,3	733,6	81,1	740,6	15	738,8	712,1	26,7
19	726,9	731,1	82,7	740,5	15	738,7	709,6	29,1
19	723,8	728,0	84,6	740,5	15	738,7	706,5	32,2
19	720,0	724,2	86,7	740,5	15	738,7	702,7	36,0

Tabelle 59.

Normal-Buttersäure
(Quecksilberluftpumpe).

T.	Bo.	Bu.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
17	753,0	11,3	30,0	741,3	15	739,5	739,4	0,1
17	752,2	11,1	35,5	741,2	15	739,4	738,8	0,6
17	751,7	11,1	40,5	741,1	15	739,3	738,3	1,0
17	751,0	11,1	43,7	741,0	15	739,2	737,6	1,6
17	750,1	11,1	46,7	741,0	15	739,2	736,7	2,5
17	749,4	11,1	49,7	740,9	15	739,1	736,0	3,1

Tabelle 59 (Fortsetzung).

T.	Bo.	Bu.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
18	748,9	11,1	51,8	740,8	15	739,0	735,5	3,5
18	748,0	11,1	53,7	740,8	16	738,9	734,6	4,3
18	747,1	11,1	55,4	740,8	16	738,9	733,7	5,2
18	746,5	11,1	56,9	740,8	16	738,9	733,1	5,8
18	746,0	11,2	58,5	740,8	16	738,9	732,5	6,4
18	745,1	11,2	59,8	740,7	16	738,8	731,6	7,2
18	744,4	11,3	61,5	740,7	16	738,8	730,8	8,0
18	743,9	11,4	62,8	740,6	16	738,7	730,2	8,5
18	743,0	11,4	63,9	740,5	16	738,6	729,3	9,3
18	742,5	11,5	64,9	740,5	16	738,6	728,7	9,9
18	742,0	11,6	65,8	740,5	16	738,6	728,1	10,5
18	741,1	11,7	66,7	740,5	16	738,6	727,1	11,5
18	740,6	11,7	67,6	740,5	16	738,6	726,6	12,0
18	740,0	11,8	68,5	740,5	16	738,6	725,9	12,7
18	738,1	11,8	69,6	740,0	16	738,0	724,0	14,0
18	737,7	11,8	70,4	739,9	16	738,0	723,6	14,4
18	736,2	11,8	71,8	739,9	16	738,0	722,1	15,9
18	735,1	11,8	73,1	739,9	16	738,0	721,0	17,0
18	739,0	11,8	68,8	739,7	17	737,7	724,9	12,8
18	740,9	11,8	66,4	739,7	17	737,7	726,8	10,9
18	742,4	11,8	63,8	739,7	17	737,7	728,3	9,4
18	744,0	11,8	61,1	739,7	17	737,7	729,9	7,8
18	745,1	11,8	58,4	739,7	17	737,7	731,0	6,7
18	745,1	11,8	58,9	739,7	17	737,7	731,0	6,7
18	746,9	11,8	55,4	739,6	17	737,6	732,8	4,8
18	747,9	11,8	51,7	739,6	17	737,6	733,8	3,8
18	748,8	11,8	49,6	739,6	17	737,6	734,7	2,9
19	749,7	11,8	46,0	739,6	18	737,5	735,5	2,0
19	750,4	11,8	41,2	739,5	18	737,4	736,2	1,2
19	750,7	11,8	41,0	739,5	18	737,4	736,5	0,9
19	751,0	11,8	39,0	739,5	18	737,4	736,8	0,6
19	751,3	11,8	35,8	739,5	18	737,4	737,1	0,3

Die folgende Tabelle 60 bringt die Beobachtungen noch einmal nach der Grösse geordnet wie dieselben zur Konstruktion der Kurve auf Tafel A benutzt wurden; in denselben ist der Temperaturkorrektion wie gesagt bereits Rechnung getragen.

Tabelle 60.

Normal-Buttersäure.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0,1	30,0	6,4	58,5	11,5	66,6	20,1	75,9	34,8	86,1
0,3	35,8	6,7	58,4	11,7	66,7	20,7	76,5	36,0	86,6
0,6	35,5	6,7	58,9	12,0	67,5	21,0	76,7	36,9	87,1
0,6	39,0	7,2	59,8	12,2	67,4	22,7	78,0	38,5	87,9
0,9	41,0	7,8	61,0	12,7	68,4	23,6	78,8	39,8	88,6
1,0	40,5	8,0	61,4	12,8	68,7	23,7	78,8	41,3	89,3
1,2	41,2	8,5	62,7	12,9	68,3	24,7	79,6	43,2	90,1
1,6	43,7	8,9	62,8	13,9	69,5	25,8	80,5	45,0	90,9
2,0	46,0	9,1	62,5	14,0	69,5	26,7	81,0	47,0	91,8
2,5	46,7	9,3	63,8	14,4	70,3	27,2	81,3	49,1	92,7
2,9	49,0	9,4	63,7	14,8	70,5	28,6	82,1	51,0	93,5
3,1	49,7	9,5	63,5	15,8	71,8	29,1	82,6	53,1	94,3
3,5	51,8	9,9	64,8	15,9	71,7	29,4	82,7	55,4	95,2
3,8	51,7	10,0	64,3	17,0	73,0	30,8	83,7	58,0	96,1
4,3	53,7	10,5	65,7	17,2	73,1	32,2	84,5	60,7	97,1
4,8	55,4	10,9	66,3	17,4	73,3	32,5	84,6	63,4	97,9
5,2	55,4	11,0	65,7	18,2	74,1	33,6	85,3	67,3	99,1
5,8	56,9			19,2	75,1			71,8	100,5

Tabelle 61 und 62 bringt die Dampfspannkräfte der Normal-Buttersäure nach mm. und nach °C. geordnet wie dieselben sich aus der Kurve auf Tafel A ergaben.

Tabelle 61.

Dampfspannkraft der Buttersäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm	°C.	mm.	°C.
0,5	35,5	21	76,6	46	91,4
1	39,6	22	77,4	47	91,8
1,5	42,7	23	78,2	48	92,3
2	45,3	24	79,0	49	92,7
2,5	47,3	25	79,8	50	93,1
3	49,1	26	80,5	51	93,5
3,5	50,7	27	81,1	52	93,9
4	52,2	28	81,8	53	94,3
4,5	53,6	29	82,5	54	94,6
5	54,9	30	83,1	55	95,0
6	57,3	31	83,7	56	95,4
7	59,4	32	84,3	57	95,7
8	61,4	33	84,9	58	96,1
9	63,1	34	85,5	59	96,5
10	64,7	35	86,1	60	96,8
11	66,1	36	86,6	61	97,2
12	67,4	37	87,1	62	97,5
13	68,6	38	87,6	63	97,8
14	69,8	39	88,1	64	98,2
15	70,9	40	88,6	65	98,5
16	72,0	41	89,1	66	98,8
17	73,0	42	89,6	67	99,1
18	73,9	43	90,0	68	99,4
19	74,9	44	90,5	69	99,8
20	75,8	45	91,0	70	100,1

Tabelle 62.

Kochpunkte der Buttersäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
35	0,4	48	2,7	61	7,8	75	19,1	88	38,7
36	0,6	49	3,0	62	8,3	76	20,3	89	40,8
37	0,7	50	3,3	63	8,9	77	21,4	90	42,9
38	0,8	51	3,6	64	9,6	78	22,6	91	45,1
39	0,9	52	3,9	65	10,2	79	24,0	92	47,4
40	1,0	53	4,3	66	10,9	80	25,3	93	49,8
41	1,2	54	4,6	67	11,7	81	26,8	94	52,3
42	1,4	55	5,0	68	12,5	82	28,3	95	54,9
43	1,5	56	5,4	69	13,3	83	29,9	96	57,7
44	1,7	57	5,8	70	14,1	84	31,5	97	60,5
45	1,9	58	6,3	71	15,1	85	33,1	98	63,5
46	2,1	59	6,8	72	16,0	86	34,9	99	66,5
47	2,4	60	7,3	73	17,0	87	36,9	100	69,8
				74	18,1				

Kahlbaum und **Schröter.**

Normal-Valeriansäure.

Die Normal-Valeriansäure war in ziemlich reinem Zustande von C. A. F. Kahlbaum bezogen, sie siedete zwischen 183,4° C. und 185,4° C. Nach mehrfacher Fraktion wurde mit N. Th. 1396 bei 748,7 mm. und 13°C. der Siedepunkt der gereinigten Säure zu 184,0 bestimmt, daraus ergiebt sich nach Anbringung aller Korrekturen, dass eine Normal-Valeriansäure vom Siedepunkt 184,3° C. benutzt wurde. Der Erstarrungspunkt der normalen Valeriansäure wurde im Vakuum mit Kohlensäure und Äther bei etwa —100° C. gefunden. Bei der Abkühlung beginnt die Säure von —60° C. an dick-

flüssig zu werden, jedoch bei —100° C. erst war die Erstarrung so weit gediehen, dass die Säure am Thermometer fest haftend mit diesem aus dem Gefriergefäss gezogen werden konnte.

Die besten bisherigen Untersuchungen, von Lieben und Rossi [1]), geben als Siedepunkt bei 736 mm. 184,0° C bis 185,0° C. an, dem entspräche 185,4° C. bei 760 mm. Das spezifische Gewicht der Säure wurde zu 0,9644 bei 4° C. und zu 0,9494 bei 21° C. [2]) bestimmt; Lieben und Rossi [1]) geben an 0,9577 bei 0° C. und 0,9400 bei 30° C.; Zander [3]) fand 0,9562 bei 0° C. und 0,9377 bei 30° C. Nach Lieben und Rossi ist die Säure bei —16° C. noch flüssig. Durch Aufnahme unserer Angabe in die bekannte Tabelle von Baeyer [4]) über Regelmässigkeit im Schmelzpunkt homologer Verbindungen erhält dieselbe ein etwas anderes Gesicht, indem nunmehr die Schmelzpunkte der unpaaren Fettsäuren nicht von C_3 an, sondern erst von C_5 an regelmässig steigen.

Zu den Temperaturmessungen wurde benutzt bei Anwendung der Wasserluftpumpe Th. K. I.; bei den Bestimmungen mit der Quecksilberluftpumpe bis 50° C. N. Th. 1386, über 50° C. N. Th. 817.

Die Anwendung dieser verschiedenen Thermometer machte, wie wir nicht verfehlen wollen zu betonen, die Korrektur schwierig und einigermassen illusorisch; doch konnte dieselbe nicht vermieden werden. Die Gründe für nachträgliche Korrektur haben wir bereits früher auseinander gesetzt.

Tabelle 63 bringt zunächst die Originalbeobachtungen.

---

[1]) Lieben & Rossi, Liebig Annal. Bd. 159. 1871, pag. 58.

[2]) Bestimmt durch G. C. Schmidt.

[3]) Zander, Liebig Annal. Bd. 224. 1884, pag. 66.

[4]) Baeyer, Deutsch. chem. Gesellsch. Ber. Bd. 10, 1877, p. 1287.

Tabelle 63.

Normal-Valeriansäure.

(Wasserluftpumpe)

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
8	943,7	208,8	743,8	85,6	748,4	12	747,0	733,9	13,1
8	942,6	209,8	741,5	88,3	748,4	12	747,0	731,8	15,2
11	941,0	211,9	738,0	92,0	748,0	12	746,6	727,7	18,9
11	939,9	212,9	735,8	93,8	748,0	12	746,6	725,6	21,0
10	938,1	214,9	732,0	97,0	748,2	12	746,8	721,9	24,9
10	937,3	215,7	730,8	98,1	748,2	12	746,8	720,5	26,3
6	919,0	234,1	693,7	115,4	748,7	12	747,3	684,2	63,1
11	944,0	208,9	744,0	83,2	746,5	11	745,2	733,7	11,5
10	940,4	212,5	736,8	91,6	746,3	11	745,0	726,6	18,4
10	939,3	213,6	734,9	93,5	746,4	11	745,1	724,6	20,5
7	940,9	211,7	737,9	81,4	739,7	11	738,4	728,3	10,1
7	940,0	212,2	736,4	83,0	739,3	11	738,0	726,8	11,2
7	939,3	212,9	735,1	84,4	739,0	11	737,7	725,5	12,2
7	938,7	213,8	733,8	86,0	738,8	11	737,5	724,0	13,5
7	922,3	230,7	700,7	108,5	738,0	13	736,5	690,9	45,6
7	921,3	231,6	698,7	109,4	738,2	13	736,7	689,0	47,7
7	920,3	232,7	696,5	110,3	738,4	13	737,9	686,8	50,1
7	919,2	233,9	694,3	111,2	738,5	12	737,1	684,6	52,5
7	918,2	234,9	692,3	112,2	738,8	12	737,4	682,6	54,8
8	944,9	207,3	746,2	81,8	748,4	11	747,1	736,5	10,6
8	944,2	207,9	745,0	83,6	748,4	11	747,1	735,3	11,8
8	922,9	230,3	701,9	111,6	745,7	12	744,3	691,8	52,5
8	921,3	231,9	698,4	112,6	745,0	11	743,7	688,5	55,2
13	938,9	214,8	733,0	96,7	747,9	11	746,6	722,5	24,1
13	937,1	216,4	729,5	99,0	747,7	11	746,4	719,1	27,3
13	936,1	217,5	727,5	100,3	747,6	11	746,3	717,0	29,3
13	935,2	218,4	725,7	101,4	747,6	11	746,3	715,2	31,3
13	934,6	219,0	724,5	102,1	747,6	11	746,3	714,0	32,3
13	933,5	220,1	722,2	103,4	747,6	11	746,3	711,8	34,5
13	932,7	221,0	720,6	104,3	747,6	11	746,3	710,1	36,2
13	931,4	222,3	718,1	105,6	747,6	11	746,3	707,6	38,7

Tabelle 63 (Fortsetzung).

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
14	930,9	223,0	716,9	106,2	747,6	11	746,3	706,2	40,0
14	929,9	223,9	714,9	107,2	747,6	11	746,3	704,3	42,0
14	929,0	224,8	713,4	108,0	747,7	11	746,4	702,7	43,7
14	922,9	231,2	700,6	113,2	747,8	11	746,5	690,0	56,5
14	921,7	232,6	698,1	114,2	747,8	11	746,5	687,5	59,0
14	920,5	233,9	695,5	115,1	747,9	11	746,6	684,9	61,7
14	918,1	236,4	690,5	116,8	747,9	11	746,6	680,0	66,6
14	942,0	209,7	741,0	89,3	747,9	11	746,6	730,5	16,1
14	941,4	210,2	740,0	90,3	747,9	11	746,6	729,4	17,2
14	939,1	212,5	735,4	94,6	747,9	11	746,6	724,8	21,8
14	938,5	213,0	734,3	95,5	747,9	11	746,6	723,7	22,9

Tabelle 64.

Normal-Valeriansäure.

(Quecksilberluftpumpe.)

T.	B. o.	B. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
15	711,0	2,6	94,2	730,2	14	728,5	706,6	21,9
16	715,5	2,9	90,9	730,2	14	728,5	710,6	17,9
16	718,1	3,0	87,8	730,2	15	728,4	713,1	15,3
16	719,0	3,0	86,7	730,2	15	728,4	714,0	14,4
16	721,0	3,0	84,2	730,2	15	728,4	716,0	12,4
16	721,4	3,0	83,5	730,1	15	728,3	716,4	11,9
17	725,9	3,1	75,6	730,0	15	728,2	720,7	7,5
17	727,0	3,1	74,2	730,0	16	728,1	721,8	6,3
17	727,6	3,1	72,4	729,9	16	728,0	722,4	5,6
17	728,1	3,2	71,3	729,8	16	727,9	722,8	5,1
18	729,0	3,2	69,4	729,8	16	727,9	723,5	4,4
18	729,2	3,2	68,0	729,7	16	727,8	723,7	4,1
18	729,6	3,2	67,4	729,7	16	727,8	724,1	3,7

Tabelle 64 (Fortsetzung).

P.	B. o.	B. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
19	730,0	3,2	66,3	729,7	17	727,7	724,4	3,3
19	730,4	3,3	64,8	729,7	17	727,7	724,7	3,0
19	730,9	3,3	63,6	729,7	17	727,7	725,2	2,5
19	731,0	3,3	62,4	729,7	17	727,7	725,3	2,4
19	731,5	3,3	61,1	729,8	17	727,8	725,8	2,0
20	735,3	0,0	59,5	735,9	10	734,7	732,8	1,9
20	736,0	0,0	59,2	736,3	10	735,1	733,5	1,6
20	736,0	0,0	59,6	736,4	10	735,2	733,5	1,7
20	737,0	0,0	52,0	736,4	10	735,2	734,5	0,7
18	738,0	0,2	36,0	736,8	11	735,5	735,5	0
18	738,0	0,2	35,0	736,8	11	735,5	735,5	0
17	732,9	0,0	59,5	732,9	14	731,2	730,2	1,0
18	734,1	1,7	59,4	733,2	15	731,4	730,1	1,3
18	735,0	1,8	45,6	733,3	15	731,5	730,9	0,6
14	734,1	1,0	37,8	733,0	13	731,5	731,3	0,2
15	734,3	1,3	42,0	733,1	13	731,6	731,1	0,5
16	733,0	1,8	62,9	733,6	13	732,1	729,2	2,9
17	732,9	1,9	65,4	733,9	14	732,2	728,8	3,4
16	732,0	1,9	67,5	733,9	14	732,2	728,1	4,1
16	731,6	2,0	69,4	733,9	14	732,2	727,6	4,6
17	731,1	2,0	71,0	733,9	14	732,2	726,9	5,3
16	730,2	1,9	72,5	733,9	14	732,2	726,3	5,9
15	730,0	2,0	73,8	733,8	13	732,3	726,1	6,2
15	729,7	2,1	75,2	733,8	13	732,3	725,7	6,6
16	729,2	2,2	76,2	734,0	13	732,5	725,0	7,5
17	729,0	2,2	77,4	734,0	14	732,3	724,7	7.6
17	728,2	2,2	78,5	733,9	14	732,2	723,9	8,3
16	727,0	2,0	79,6	733,9	14	732,1	723,0	9,1
18	720,0	2,2	90,6	734,8	14	733,1	715,6	17,5
18	719,2	2,3	91,6	735,1	15	733,3	714,7	18,6

Die in beiden Apparaten gewonnenen Werte stellen wir, nach ihrer Grösse geordnet, in der folgenden Tabelle 65 zusammen, aus welchen dann die Siedekurve auf Tafel A konstruirt wurde.

Tabelle 65.

Normal-Valeriansäure.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0	35,0	3,4	65,4	10,1	81,4	18,6	91,6	40,0	106,2
0	36,0	3,7	67,4	10,6	81,8	18,9	92,0	42,0	107,2
0,2	37,8	4,1	67,5	11,2	83,0	20,5	93,5	43,7	108,0
0,5	42,0	4,1	68,0	11,5	83,2	21,0	93,8	45,6	108,5
0,6	45,6	4,4	69,4	11,8	83,6	21,8	94,6	47,7	109,4
0,7	52,0	4,6	69,4	11,9	83,5	21,9	94,2	50,1	110,3
1,0	59,5	5,1	71,3	12,2	84,4	22,9	95,5	52,5	111,2
1,3	59,4	5,3	71,0	12,4	84,2	24,1	96,7	52,5	111,6
1,6	59,2	5,6	72,4	13,1	85,6	24,9	97,0	54,8	112,2
1,7	59,6	5,9	72,5	13,5	86,0	26,3	98,1	55,2	112,6
1,9	59,5	6,2	73,8	14,4	86,7	27,3	99,0	56,5	113,2
2,0	61,1	6,3	74,2	15,2	88,3	29,3	100,3	59,0	114,2
2,4	62,4	7,5	75,6	15,3	87,8	31,1	101,4	61,7	115,1
2,5	63,6	7,5	76,2	16,1	89,3	32,3	102,1	63,1	115,4
2,9	62,9	7,6	77,4	17,2	90,3	34,5	103,4	66,6	116,8
3,0	64,8	8,3	78,5	17,5	90,6	36,2	104,3		
3,3	66,3	9,1	79,6	17,9	90,9	38,7	105,6		

Aus der mittelst der obenstehenden Zahlen konstruirten Siedekurve wurden, nachdem die Thermometerkorrekturen angebracht waren, die in den beiden folgenden Tabellen 66 und 67 angegebenen Spannkräfte und Kochpunkte der normalen Valeriansäure abgelesen.

Tabelle 66.

Dampfspannkraft der Normal-Valeriansäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0	34,9	12	84,0	27	98,7	42	107,1
0,5	50,4	13	85,4	28	99,4	43	107,5
1	55,0	14	86,6	29	100,1	44	108,0
1,5	58,3	15	87,8	30	100,7	45	108,4
2	60,7	16	88,9	31	101,3	46	108,9
2,5	62,9	17	90,0	32	101,9	47	109,3
3	64,7	18	91,0	33	102,5	48	109,7
4	67,9	19	92,0	34	103,1	49	110,1
5	70,5	20	93,0	35	103,7	50	110,5
6	72,9	21	93,9	36	104,2	51	110,9
7	75,1	22	94,8	37	104,7	52	111,3
8	77,1	23	95,6	38	105,2	53	111,7
9	79,1	24	96,4	39	105,7	54	112,1
10	80,8	25	97,2	40	106,2	55	112,5
11	82,4	26	98,0	41	106,6	56	112,8

Tabelle 67.

Kochpunkt der Normal-Valeriansäure nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.
35	0	70	4,8	84	12,0	98	26,0
45	0,1	71	5,2	85	12,7	99	27,4
50	0,5	72	5,6	86	13,5	100	28,9
55	1,0	73	6,0	87	14,3	101	30,4
60	1,8	74	6,5	88	15,2	102	32,1
61	2,0	75	6,9	89	16,1	103	33,8
62	2,3	76	7,4	90	17,0	104	35,6
63	2,5	77	7,8	91	18,0	105	37,6
64	2,8	78	8,4	92	19,0	106	39,6
65	3,1	79	8,9	93	20,0	107	41,8
66	3,4	80	9,5	94	21,1	108	44,0
67	3,7	81	10,1	95	22,2	109	46,3
68	4,0	82	10,7	96	23,4	110	48,6
69	4,4	83	11,4	97	24,7	111	51,0

Kahlbaum und **Schröter.**

Normal-Capronsäure.

Als Material für die reine Capronsäure stand uns nur ein unreines Produkt von C. A. F. Kahlbaum zur Verfügung; die zur Reinigung angewandte Methode beruht darauf, dass die Baryumsalze der höheren Fettsäuren in Wasser schwer löslich sind, und etwa noch in Lösung vorhandene Anteile sich in Form saurer Salze durch eingeleitete Kohlensäure niederschlagen lassen.

Demgemäss wurde die Lösung des rohen Baryumcapronates, nachdem der aus den Salzen der höheren Fettsäuren bestehende Rückstand abfiltrirt war, mit

Kohlensäure gesättigt. Der sich bildende Niederschlag wurde von Neuem durch Filtration von der Lösung getrennt und endlich das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei die Capronsäure ausfiel.

Die so erhaltene Capronsäure siedete sofort zwischen 204,8 und 205,5° C., abgesehen von einigen wenigen ccm. Vor- und Nachlauf.

Die Ausbeute betrug auf 100 gr. des Rohprodukts etwa 70% dieser Säure.

Die so gereinigte Säure wurde noch mehrmals ausgefroren und zeigte dann bei 751,5 mm. und 15° C. nach dem N. Th. 827 den Siedepunkt 205,1° C.; das ergiebt, dass nach Anbringung aller Korrekturen eine Normal-Capronsäure vom Siedepunkt 205,7° C. angewendet wurde. Lieben und Janecek[1]) geben für 761,2 mm. den Siedepunkt zu 204,5—205° C. an.

Der Schmelzpunkt unserer Säure wurde bei −5,2° C. gefunden. Derselbe erweist sich demnach erheblich tiefer als der von Fittig[2]) zu —1,5° C. angegebene.

Zu den Temperaturmessungen dienten Th. K. I und N. Th. 817.

Von Bh. ist bei den Bestimmungen mit der Wasserluftpumpe 8,9 mm. als Stand des Quecksilbers im Gefäss abzuziehen, ebenfalls die gleiche Grösse von B. bei Anwendung der Quecksilberluftpumpe.

Tabelle 68 und 69 bringen die Originalbeobachtungen, wie sie unter Anwendung der Wasserluftpumpe und dann der Quecksilberluftpumpe erhalten wurden.

---

[1]) Lieben und Janecek, Liebig Annal. Bd. 187. 1877, pag. 126.

[2]) Fittig, Liebig Annal. Bd. 200, 1880, pag. 49.

Tabelle 68.

Normal-Capronsäure.

(Wasserluftpumpe.)

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
9	914,2	183,7	739,4	97,8	740,5	13	738,9	729,4	9,5
10	913,7	184,4	738,2	98,2	739,3	14	737,6	728,0	9,6
11	912,0	186,3	734,5	100,1	736,8	15	735,0	724,3	10,7
11	911,4	187,0	733,2	101,4	736,3	15	734,5	723,0	11,5
11	910,1	188,0	731,1	103,8	736,0	15	734,2	720,7	13,5
10	909,7	188,6	730,1	105,1	735,9	15	734,1	719,8	14,3
10	909,1	189,1	728,9	106,2	735,7	15	733,9	718,7	15,2
11	908,6	190,0	727,4	107,5	735,5	15	733,7	717,2	16,5
11	907,9	190,8	726,2	108,8	735,4	15	733,6	715,8	17,8
11	907,0	191,3	724,7	110,0	735,1	15	733,3	714,3	19,0
11	906,7	192,0	723,6	110,8	735,0	15	733,2	713,3	19,9
10	900,1	198,0	711,3	118,4	731,7	14	730,0	701,0	29,0
10	899,1	198,9	709,4	119,6	731,4	14	729,7	699,1	30,6
11	894,1	204,1	699,2	124,8	730,2	14	728,5	688,8	39,7
11	893,7	204,9	698,0	125,5	730,2	14	728,5	687,6	40,9
11	892,5	205,9	695,8	126,5	730,2	15	728,4	685,5	42,9
11	891,7	206,8	694,1	127,2	730,0	15	728,2	683,7	44,5
11	891,2	207,3	692,9	127,8	730,0	16	728,1	682,6	45,5
11	890,0	208,5	690,7	128,4	729,8	16	727,9	680,3	47,6
10	888,2	210,3	687,1	129,9	729,7	17	727,7	676,8	50,9
10	887,2	211,4	685,0	131,0	729,8	17	727,8	674,7	53,1
10	885,5	213,1	681,5	132,6	730,0	18	727,9	671,3	56,6
7	894,3	203,1	700,2	121,1	724,9	15	723,1	690,4	32,7
6	893,3	204,2	698,3	122,2	725,0	15	723,2	688,5	34,7
6	892,0	205,7	695,5	123,5	724,9	15	723,1	685,8	37,3
6	879,3	219,0	669,2	134,6	724,7	15	722,9	659,6	63,3
6	875,9	222,8	662,0	136,8	724,9	15	723,1	652,4	70,7
6	877,5	221,0	665,7	135,7	724,8	15	723,0	655,9	67,1
5	970,8	236,0	743,8	100,0	746,7	15	744,9	731,2	10,7
7	961,9	245,3	725,8	116,8	745,0	16	743,2	715,9	27,3
7	961,5	246,0	724,3	117,8	745,0	16	743,1	714,6	28,5

Tabelle 68 (Fortsetzung).

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
8	959,7	247,7	720,8	120,6	744,9	17	742,8	711,0	31,8
9	916,6	181,2	744,3	102,8	748,8	16	746,9	734,3	12,6
9	916,5	181,5	743,8	103,7	749,1	16	747,2	733,9	13,3
9	916,1	181,8	743,2	104,6	749,4	17	747,3	733,2	14,1
9	915,3	182,8	741,5	105,8	748,2	14	746,5	731,4	15,1
9	913,7	184,1	738,7	109,2	748,8	16	746,9	728,6	18,3
9	912,9	185,0	736,7	111,4	749,1	16	747,2	726,8	26,4
9	912,6	185,4	736,3	112,0	749,3	17	747,2	726,2	21,0
9	911,7	186,1	734,7	113,7	749,5	17	747,4	724,6	22,8
9	910,7	187,4	732,5	115,4	749,5	18	747,3	722,3	25,0
9	911,0	186,9	733,1	114,8	749,5	17	747,4	723,0	24,4

Tabelle 69.

Normal - Capronsäure

(Quecksilberluftpumpe).

T.	B.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.	mm.	mm.
22,0	748,4	92,2	745,8	22	743,2	736,6	6,6
22,5	749,8	89,5	745,8	22	743,2	739,7	5,3
22,5	750,8	86,5	745,8	22	743,2	738,9	4,3
22,5	752,0	83,0	745,7	22	743,1	740,1	3,0
23,0	753,5	75,0	745,7	22	743,1	741,5	1,6
23,0	754,0	78,0	745,7	22	743,1	742,0	1,1
23,5	754,2	69,0	745,7	22	743,1	742,2	0,9
23,5	754,4	67,0	745,7	22	743,1	742,4	0,7
23,5	754,8	62,5	745,6	22	743,0	742,8	0,2
23,5	748,0	90,4	744,3	23	741,5	736,0	5,5
24,0	749,8	85,4	744,3	23	741,5	737,7	3,8
24,0	750,6	82,2	744,3	23	741,5	738,5	3,0
24,0	751,0	78,4	744,2	23	741,4	738,9	2,5

Tabelle 69 (Fortsetzung).

T.	B.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.	mm.	mm.
24,0	752,0	74,0	744,2	23	741,4	739,9	1,5
24,5	752,8	70,0	744,2	23	741,4	740,7	0,7
25,0	753,1	64,0	744,1	24	741,2	740,9	0,3
25,0	753,3	62,5	744,1	24	741,2	741,1	0,1
21,0	743,0	98,7	743,7	20	741,3	731,3	10,0
21,5	744,2	97,0	743,7	20	741,3	732,5	8,8
22,0	745,1	95,5	743,6	20	741,2	733,3	7,9
22,0	746,0	93,8	743,6	21	741,1	734,2	6,9
22,0	747,0	91,4	743,4	21	740,9	735,2	5,7
23,0	745,8	94,8	743,6	21	741,1	734,0	7,1
23,0	751,5	74,0	743,6	21	741,1	739,7	1,4

Die sämmtlichen Beobachtungen in eine Reihe nach den Drucken geordnet, wie dieselben zur Konstruktion der Kurve auf Tafel A Verwendung fanden, lassen wir in Tabelle 70 noch einmal folgen.

Tabelle 70.

Normal-Capronsäure.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0,1	62,5	1,6	75,0	6,6	92,2	10,7	100,1
0,2	62,5	2,5	78,4	6,9	93,8	11,5	101,4
0,3	64,0	3,0	82,2	7,1	94,8	12,6	102,8
0,7	67,0	3,0	83,0	7,9	95,5	13,3	103,7
0,7	67,0	3,8	85,4	8,8	97,0	13,5	103,8
0,9	69,0	4,3	86,5	9,5	97,8	14,1	104,6
1,1	71,0	5,3	89,5	9,6	98,2	14,3	105,1
1,4	74,0	5,5	90,4	10,0	98,7	15,1	105,8
1,5	74,0	5,7	91,4	10,7	100,0	15,2	106,2

Tabelle 70 (Fortsetzung).

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
16,5	107,5	24,4	114,8	34,7	122,2	50,9	129,9
17,8	108,8	25,0	115,4	37,3	123,5	53,1	131,0
18,3	109,2	27,3	116,8	39,7	124,8	56,6	132,6
19,0	110,0	28,5	117,8	40,9	125,5	63,3	134,6
19,9	110,8	29,0	118,4	42,9	126,5	67,1	135,7
20,4	111,4	30,6	119,6	44,5	127,2	70,7	136,8
21,0	112,0	31,8	120,6	45,5	127,8	73,7	137,8
22,8	113,7	32,7	121,1	47,6	128,4		

Aus diesen in der vorstehenden Tabelle gegebenen Beobachtungen wurde die Kurve konstruirt und aus dieser die nachfolgenden Werte, bei denen die Thermometerkorrektion angebracht ist, abgelesen.

Tabelle 71.

Dampfspannkraft der Normal-Capronsäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0,5	65,4	9	97,4	22	113,0	35	122,4	48	129,0
1	70,8	10	99,0	23	113,8	36	123,0	49	129,5
1,5	74,5	11	100,5	24	114,6	37	123,6	50	129,9
2	77,5	12	101,9	25	115,5	38	124,2	51	130,4
2,5	80,0	13	103,3	26	116,3	39	124,7	52	130,8
3	82,2	14	104,6	27	117,0	40	125,2	53	131,3
3,5	84,3	15	105,8	28	117,8	41	125,8	54	131,7
4	86,1	16	107,0	29	118,5	42	126,2	55	132,1
4,5	87,7	17	108,1	30	119,2	43	126,7	56	132,6
5	89,2	18	109,1	31	119,9	44	127,1	57	133,0
6	91,7	19	110,2	32	120,6	45	127,6	58	133,4
7	93,8	20	111,1	33	121,2	46	128,1	59	133,9
8	95,7	21	112,1	34	121,8	47	128,6	60	134,3

Tabelle 72.

Kochpunkte der Normal-Capronsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
60	0,2	94	7,1	108	16,9	122	34,7
65	0,4	95	7,6	109	17,9	123	36,4
70	0,9	96	8,2	110	18,9	124	38,2
75	1,5	97	8,8	111	19,9	125	40,2
80	2,5	98	9,4	112	21,0	126	42,3
85	3,6	99	10,0	113	22,1	127	44,4
86	3,9	100	10,6	114	23,4	128	46,6
87	4,2	101	11,3	115	24,6	129	48,8
88	4,5	102	12,0	116	25,9	130	51,0
89	4,9	103	12,8	117	27,2	131	53,3
90	5,3	104	13,6	118	28,5	132	55,6
91	5,7	105	14,4	119	30,0	133	58,0
92	6,1	106	15,2	120	31,4	134	60,3
93	6,6	107	16,0	121	33,0	135	62,6

Kahlbaum und Schröter.

Normal-Heptylsäure.

Die Heptylsäure wurde aus einem bei 220,5 ° C. bis 221,3 ° C. siedenden reinen Produkt von C. A. F. Kahlbaum herausfraktionirt und kochte dann nach N. Th. 827 unter 744,3 mm. und 22° C. bei 220,9° C. Nach Anbringung aller Korrekturen wurde somit eine Normal-Heptylsäure vom Siedepunkt 221,8° C. benutzt. Grimshaw und Schorlemmer [1]) und ebenso Franchimont [2])

[1]) Grimshaw und Schorlemmer, London, chem. Soc. Journ. Bd. 26, 1873 pag. 1076.

[2]) Franchimont, Deutsch. chem. Gesell. Ber. Bd. 5. 1872 pag. 786.

geben den Siedepunkt zu 223—224° C. bei 763 mm. Druck an. Der Schmelzpunkt wurde gefunden zu —9,0° C. Nach Angaben von Franchimont[1]) ist die, in der Kältemischung von —18° C. erstarrende, Säure bei —8° C. wieder völlig flüssig. Grimshaw und Schorlemmer fanden den Schmelzpunkt bei —10,5° C.

Die Temperaturmessungen wurden mit dem Th. K. I. ausgeführt.

Bei dieser Säure wurden für die Druckmessungen Barometer, die in weite Gefässe tauchten, angewandt. Bei Anwendung der Wasserluftpumpe ist sowohl von Bv. als von Bh. jedesmal 10,0 mm. abzuziehen, für B. bei den Messungen mit der Quecksilberluftpumpe dagegen 2,2 mm.

Es folgen in Tabellen 73 und 74 die Originalbeobachtungen.

Tabelle 73.

Normal-Heptylsäure.

(Wasserluftpumpe.)

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{h+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
26	740,1	740,0	118,5	744,1	26	741,0	726,7	14,3
25	739,4	739,3	119,2	744,1	26	741,0	726,1	14,9
23	739,0	740,0	120,5	745,5	23	742,7	726,9	15,8
23	739,1	739,4	121,3	745,7	23	742,9	726,4	16,5
23	737,6	738,0	122,8	745,7	23	742,9	724,9	18,0
23	738,0	738,4	122,2	745,6	24	742,7	725,3	17,4
23	732,7	733,0	126,8	745,0	23	742,2	720,0	22,2
23	734,2	734,2	125,6	745,0	23	742,2	721,3	20,9
23	735,6	735,8	124,3	745,2	23	742,3	722,8	19,5

[1]) Franchimont, Deutsch. chem. Gesell. Ber. Bd. 5. 1872 pag. 786.

Tabelle 73 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B - \frac{h+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
20	732,3	732,7	127,9	745,7	20	743,3	720,0	23,3
20	730,0	730,3	129,7	745,7	20	743,3	717,7	25,6
21	728,7	729,0	128,5	745,6	21	743,1	718,9	24,2
22	727,2	727,6	131,6	745,6	22	743,0	714,7	28,3
22	729,6	729,8	129,7	745,5	22	742,9	717,0	25,9
22	728,2	728,3	130,7	745,4	22	742,8	715,6	27,2
22	725,0	725,0	132,9	745,5	22	742,9	712,3	30,6
21	722,7	722,8	134,5	745,7	21	743,2	710,2	33,0
19	728,0	728,0	132,1	747,0	19	744,7	715,6	29,1
19	712,5	712,9	140,7	746,9	19	744,6	700,4	44,2
20	714,0	714,4	140,0	746,9	20	744,5	701,8	42,7
21	707,6	707,8	142,8	746,8	21	744,3	695,2	49,1
22	713,4	713,8	139,7	745,9	22	743,3	700,9	42,4
22	721,8	721,9	135,2	745,9	22	743,3	709,2	34,1
20	724,2	724,3	134,0	746,2	20	743,8	711,8	32,0
21	715,9	716,0	138,8	746,1	21	743,6	703,4	40,2
21	719,2	719,4	136,8	745,9	21	743,4	706,7	36,7
22	720,7	720,8	135,5	745,3	22	742,7	708,1	34,6
23	716,6	716,8	137,9	745,3	22	742,7	703,9	38,8
23	693,6	693,7	147,9	745,2	22	742,4	681,0	61,4
23	701,0	701,1	145,2	745,2	23	742,4	688,3	54,1
21	705,6	705,8	143,6	745,7	21	743,2	693,2	50,0
22	697,3	697,7	146,8	745,5	22	742,9	685,2	57,7
21	700,1	700,5	145,8	745,7	21	743,2	687,8	55,4
23	687,0	687,5	149,5	745,4	23	742,6	677,3	65,3
24	706,9	707,2	142,3	744,5	24	741,6	694,0	47,6
24	702,8	702,9	144,2	744,4	24	741,5	690,0	51,5
24	740,1	739,9	118,6	744,4	24	741,5	727,0	14,5
23	739,1	738,9	119,9	744,3	23	741,5	726,1	15,4
23	736,3	736,0	123,2	744,5	23	741,7	723,2	18,5

Tabelle 74.
Normal-Heptylsäure.
(Quecksilberluftpumpe.)

T.	B.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck.
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
16,5	732,0	127,8	733,0	16	731,1	708,0	23,1
16,5	733,7	127,0	733,0	16	731,1	709,5	21,4
17	735,1	125,6	732,9	16	731,0	711,0	20,0
17,5	736,2	124,2	732,8	17	730,8	712,0	18,8
19	741,9	116,3	731,7	18	729,6	717,5	12,1
19	748,0	105,4	731,4	18	729,3	723,6	5,7
19	749,0	101,9	731,4	18	729,3	724,6	4,7
19	749,4	99,0	731,4	18	729,3	725,0	4,3
19	750,5	96,6	731,4	18	729,3	726,1	3,2
18,5	751,1	94,3	731,4	18	729,3	726,8	2,5
18,5	751,6	92,0	731,5	18	729,4	727,3	2,1
19	752,0	91,0	731,5	18	729,4	727,6	1,8
19	752,3	91,5	731,7	18	729,6	727,9	1,7
19	752,3	91,0	731,7	18	729,6	727,9	1,7
19	752,5	88,0	731,8	18	729,7	728,1	1,6
17	741,0	120,4	734,2	16	732,3	716,9	15,4
17,5	742,0	119,4	734,2	16	732,3	717,8	14,5
17,5	743,1	118,4	734,1	16	732,2	718,9	13,3
17,5	746,0	113,5	734,1	16	732,2	721,8	10,4
18,5	745,5	114,5	734,0	17	732,0	721,2	10,8
18,5	745,1	114,8	734,0	17	732,0	720,8	11,2
19	746,0	112,6	733,6	17	731,6	721,6	10,0
19	747,0	111,0	733,5	17	731,5	722,6	8,9
19,5	747,4	110,0	733,3	18	731,2	723,0	8,2
19,5	748,8	107,0	733,3	18	731,2	724,4	6,8
20	751,2	104,3	733,3	18	731,2	725,7	5,5
20	752,4	96,3	733,4	19	731,2	727,9	3,3
20,5	753,0	93,8	733,4	19	731,2	728,4	2,8
20	753,8	89,4	733,5	19	731,3	729,3	2,0
20	754,3	87,6	733,5	18	731,4	729,8	1,6
20	754,9	85,6	733,6	18	731,5	730,4	1,1
20,5	755,8	81,7	733,7	18	731,6	731,2	0,4

Tabelle 74 (Fortsetzung).

T.	B.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck.
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
20	756,0	79,8	733,9	18	731,8	731,4	0,4
15,5	749,2	114,3	737,9	15	736,1	725,3	10,8
15,5	750,5	112,5	737,9	15	736,1	726,6	9,5
16	751,8	110,7	738,0	15	736,2	727,8	8,4
16	753,0	107,6	738,0	15	736,2	729,0	7,2
16,5	754,0	105,2	738,0	15	736,2	729,9	6,3
16,5	755,0	103,0	738,0	15	736,2	728,9	5,3
17	755,9	99,8	738,0	16	736,1	731,7	4,4
17	757,7	92,0	737,8	16	735,9	733,5	2,4
17,5	758,0	90,2	737,8	16	735,9	733,8	2,1
18	758,9	85,1	737,7	16	735,8	734,6	1,2
18	759,2	80,6	737,6	16	735,7	734,9	0,8

Die in den beiden vorstehenden Tabellen mitgeteilten Werte stellen wir in der folgenden Tabelle 75 noch einmal geordnet zusammen. Aus diesen Beobachtungen wurde die Kurve auf Tafel A konstruirt.

Tabelle 75.

Normal-Heptylsäure.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0,4	79,8	1,8	91,0	4,3	99,0	8,2	110,0
0,4	81,7	2,0	89,4	4,4	99,8	8,4	110,7
0,8	80,6	2,1	90,2	4,7	101,9	8,9	111,0
1,1	85,6	2,1	92,0	5,3	103,0	9,5	112,5
1,2	85,1	2,4	92,0	5,5	104,3	10,0	112,6
1,6	87,6	2,5	94,3	5,7	105,4	10,4	113,5
1,6	88,0	2,8	93,8	6,3	105,2	10,8	114,3
1,7	91,0	3,2	96,6	6,8	107,0	10,8	114,5
1,7	91,5	3,3	96,3	7,2	107,6	11,2	114,8

Tabelle 75 (Fortsetzung).

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
12,1	116,3	18,0	122,8	25,6	129,7	40,2	138,8
13,3	118,4	18,5	123,2	25,9	129,7	42,4	139,7
14,3	118,5	18,8	124,2	27,2	130,7	42,7	140,0
14,5	118,6	19,5	124,3	28,3	131,6	44,2	140,6
14,5	119,4	20,0	125,6	29,1	132,1	47,6	142,3
14,9	119,2	20,9	125,6	30,6	132,9	49,1	142,8
15,4	119,9	21,4	127,0	32,0	134,0	50,0	143,6
15,4	120,4	22,2	126,8	33,0	134,5	51,5	144,2
15,8	120,5	23,1	127,8	34,1	135,2	54,1	145,2
16,5	121,3	23,3	127,9	36,7	136,8	55,4	145,8
17,4	122,2	24,2	128,5	38,8	137,9	61,4	147,9
						65,3	149,5

Aus der Kurve wurden die folgenden Werte abgelesen, die wir nach Anbringung der Thermometerkorrektur in den folgenden Tabellen 76 und 77 zusammenstellen.

Tabelle 76.

Dampfspannkraft der Normal-Heptylsäure nach mm. **geordnet.**

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
1	83,3	11	114,8	21	126,1
2	90,6	12	116,2	22	127,0
3	95,3	13	117,5	23	127,8
4	99,1	14	118,7	24	128,6
5	102,3	15	119,8	25	129,3
6	105,1	16	121,0	26	130,1
7	107,4	17	122,1	27	130,8
8	109,5	18	123,1	28	131,5
9	111,4	19	124,1	29	132,2
10	113,2	20	125,1	30	132,9

Tabelle 76 (Fortsetzung).

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
31	133,6	39	138,3	47	142,4
32	134,2	40	138,8	48	142,9
33	134,8	41	139,3	49	143,3
34	135,7	42	139,8	50	143,8
35	136,1	43	140,3	51	144,3
36	136,7	44	140,8	52	144,8
37	137,2	45	141,3	53	145,3
38	137,8	46	141,8	54	145,8

Tabelle 77.
Kochpunkte der Normal-Heptylsäure
nach °C. geordnet.

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
80	0,7	97	3,4	114	10,6	131	27,8
81	0,7	98	3,7	115	11,3	132	29,2
82	0,8	99	4,0	116	12,0	133	30,7
83	0,9	100	4,3	117	12,8	134	32,3
84	1,1	101	4,6	118	13,6	135	34,0
85	1,2	102	4,9	119	14,4	136	35,7
86	1,3	103	5,2	120	15,3	137	37,5
87	1,4	104	5,6	121	16,2	138	39,4
88	1,6	105	6,0	122	17,1	139	41,2
89	1,7	106	6,4	123	18,1	140	43,3
90	1,9	107	6,8	124	19,2	141	45,3
91	2,0	108	7,2	125	20,2	142	47,3
92	2,2	109	7,7	126	21,3	143	49,4
93	2,4	110	8,2	127	22,5	144	51,4
94	2,6	111	8,8	128	23,7	145	53,5
95	2,9	112	9,3	129	25,0		
96	3,1	113	9,9	130	26,4		

Kahlbaum und Schröter.

Normal-Caprylsäure.

Die Säure wurde aus reiner von C. A. F. Kahlbaum bezogener Normal-Caprylsäure, die zwischen 235,0 und 237,8° C. kochte, herausfraktionirt. Siedepunkt bei 739,2 mm. und 18° C., 236,5° C. nach N. Th. 827, d. h. es wurde Normal-Caprylsäure vom Siedepunkt 237,5° C. angewandt. Der Schmelzpunkt wurde gefunden bei + 15,1° C.

Renesse[1]) fand den Schmelzpunkt bei 16,5° C. Zincke[2]) giebt an, dass die Säure bei 12 °C. erstarrt und zwischen 16°—17° C. wieder schmilzt. Als Siedepunkt bei 761,7 mm. giebt Renesse[1]) 236—237° C. an.

Die Temperaturmessungen wurden mit Th. K. I. bis 150° C. und über 150° C. mit Th. 50 ausgeführt. Auch bei dieser Säure wurden bei Anwendung der Wasserluftpumpe die gleichen Barometer wie bei der Normal-Heptylsäure angewandt, es ist also von Bv. und Bh. 10,0 mm. als unterer Quecksilberstand abzuziehen.

Tabellen 78 und 79 bringen die Originalbeobachtungen.

---

[1]) Renesse, Liebig Annal. Bd. 171, 1874, pag. 380.

[2]) Zincke, Zeitschrift f. Chem. II. Bd. 5, 1869, pag. 56.

Tabelle 78.

Normal-Caprylsäure.

(Wasserluftpumpe.)

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
23	738,7	738,6	130,0	743,0	23	740,2	725,8	14,4
23	738,5	738,4	130,4	743,0	23	740,2	725,6	14,6
22	734,6	734,5	133,1	741,5	22	738,9	721,9	17,0
22	735,7	735,6	132,1	741,8	22	739,2	723,0	16,2
22	736,7	736,6	131,5	742,2	22	739,6	723,9	15,7
23	736,1	736,0	133,5	743,4	23	740,6	723,2	17,4
28	735,0	735,1	134,6	743,3	23	740,5	722,1	18,4
23	734,2	734,3	135,6	743,5	23	740,7	721,3	19,4
23	730,2	730,3	136,6	743,7	23	740,9	720,3	20,6
23	731,6	731,7	138,0	743,6	23	740,8	718,7	22,1
23	730,2	730,3	140,9	745,4	28	742,6	717.3	25,3
22	735,3	735,4	138,5	747,7	22	745,0	722,5	22,5
22	734,2	734,3	139,3	747,5	22	744,8	721,4	23,4
22	728,1	723,0	147,0	746,9	22	744,2	710,4	33,8
23	719,3	719,3	149,5	746,9	23	744,1	706,5	37,6
22	722,9	722,9	147,0	746,7	22	744,0	710,2	33,8
23,5	727,8	728,0	144,3	747,1	23	744,3	714,9	29,4
22	732,0	732,0	141,3	747,3	22	744,6	719,2	25,4
20	732,2	732,2	142,1	748,3	20	745,9	719,7	26,2
20	719,1	719,0	150,2	747,9	20	745,5	706,6	38,9
21	723,6	723,5	147,0	747,3	21	744,8	711,0	33,8
21	722,2	722,2	148,1	747,2	21	744,7	709,6	35,1
21	726,0	725,9	145,6	747,2	21	744,7	713,4	31,3
21	729,4	729,3	143,3	747,2	21	744,7	716,8	27,9
18	715,0	715,0	151,4	745,9	18	743,7	712,8	40,9
19	715,9	715,9	150,4	744,9	19	742,6	703,6	39,0
20	708,0	708,0	154,4	744,7	20	742,3	695,6	46,7
20	709,4	709,2	153,7	744,6	20	742,2	697,0	45,2
20	706,9	706,9	154,9	744,7	20	742,3	694,5	47,8
20	703,9	703,8	156,4	744,8	20	742,4	691,5	50,9
19	701,5	701,5	157,5	745,0	19	742,7	689,2	53,5

Tabelle 78 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
20	701,7	701,6	157,6	745,5	20	743,1	689,3	53,8
21	696,9	696,9	159,6	745,3	21	742,8	684,4	58,4
21	698,8	698,7	158,7	745,1	21	742,6	686,3	56,3
21	684,6	684,5	160,4	745,0	21	742,5	682,1	60,4
22	686,8	686,9	162,7	743,8	22	741,2	674,2	67,0
22	690,1	690,0	161,5	743,8	22	741,2	677,5	63,7
22	684,7	684,7	163,5	743,8	22	741,2	672,1	69,1
23	682,3	682,3	164,2	743,8	22	741,2	669.6	71,6
19	701,1	701,0	155,4	739,7	19	737,4	688,8	48,6
19	706,8	706,8	152,4	739,6	19	737,3	694,5	42,8
19	711,9	711,8	149,6	739,5	19	737,2	699,6	37,6
19	716,5	716,7	146,7	739,4	19	737,1	704,1	33,0

Tabelle 79.

Normal-Caprylsäure.

(Quecksilberluftpumpe.)

T.	Bo.	Bu.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
16,5	742,0	21,7	128,4	732,6	15	730,8	718,2	12,6
16.5	744,0	21,8	125,4	732,5	16	730,6	720,1	10,5
16,5	745,0	21,8	123,8	732,5	16	730,6	721,1	9,5
16,5	746,0	21,8	121,8	732,4	16	730,5	722,1	8,4
18,5	749,4	21,8	108,1	730,7	17	728,7	725,3	3,4
18	750,9	21,8	98,0	730,3	17	728,3	726,8	1,5
18,5	751,0	21,8	96,7	730,2	17	728,2	726,9	1,3
19	750,5	21,8	98,0	729,9	18	727,8	726,3	1,5
19	750,9	21,8	95,5	729,8	18	727,7	726,7	1,0
19	751,5	21,8	89,0	729,7	18	727,6	727,3	0,3
19	751,7	21,8	87,8	729,7	18	727,6	727,5	0,1

Tabelle 79 (Fortsetzung).

T.	Bo.	Bu.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C	mm.	mm.	mm.
19	746,0	21,9	115,7	729,7	18	727,6	721,7	5,9
19	746,8	21,9	113,8	729,6	18	727,5	722,5	5,0
19	747,4	21,9	111,2	729,5	18	727,4	723,1	4,3
19	748,4	21,9	106,8	729,4	17	727,4	724,1	3,3
18,5	750,9	21,9	90,5	729,3	17	727,3	726,7	0,6
17,5	744,3	21,9	113,5	726,8	16	724,9	720,2	4,7
18	745,0	21,9	111,2	726,7	16	724,8	720,9	3,9
18	746,0	21,9	106,0	726,6	16	724,7	721,9	2,8
18	746,5	21,9	103,0	726,5	16	724,6	722,4	2,2
18	746,9	21,9	101,2	726,4	16	724,5	722,8	1,7
21	747,0	9,4	118,8	744,0	20	741,6	734,9	6,7
21,5	748,5	9,4	115,0	744,0	20	741,6	736,4	5,2
21,5	751,4	9,3	103,4	744,0	20	741,6	739,4	2,2
21,5	752,0	9,2	100,5	744,0	20	741,6	740,1	1,5
22	752,9	9,2	95,6	744,1	21	741,6	740,9	0,7
22	752,4	9,2	99,4	744,3	21	741,8	740,4	1,4
19,5	752,9	9,0	100,8	747,7	20	745,3	741,4	3,9
19,5	754,5	9,0	103,9	747,7	20	745,3	743,0	2,3
21	755,8	9,0	96,5	747,8	20	745,4	744,1	1,3
21,5	755,4	9,0	100,0	747,8	21	745,3	743,6	1,7
22,5	753,2	9,0	110,8	747,8	21	745,3	741,3	4,0
23,5	753,2	9,0	108,4	747,2	22	744,5	741,2	3,3
24	754,9	9,0	101,0	747,2	22	744,5	742,8	1,7
24	755,3	9,0	96,5	747,2	22	744,5	743,2	1,3
24	756,0	9,0	93,0	747,2	22	744,5	743,9	0,6
24	756,4	9,0	90,8	747,3	22	744,6	744,3	0,3
23,5	756,8	9,0	88,7	747,4	22	744,7	744,7	0,0

Die beiden vorstehenden Tabellen 78 und 79 sind in der folgenden Tabelle 80 wiederum vereinigt, und darin die Beobachtungen für die Konstruktion der Kurve auf Tafel A nach der Grösse geordnet.

Tabelle 80.
Normal-Caprylsäure.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0,0	88,7	4,3	111,2	29,4	144,3
0,1	87,8	4,3	112,2	31,3	145,6
0,3	89,0	4,7	113,5	33,0	146,6
0,3	90,8	5,0	113,8	33,8	147,0
0,6	90,5	5,2	115,0	33,8	147,0
0,6	93,0	5,9	115,7	34,2	147,3
0,7	95,6	6,7	118,8	35,1	148,1
1,0	95,5	8,4	121,8	37,6	149,5
1,3	96,5	9,5	123,8	37,6	149,6
1,3	96,5	10,5	125,4	38,9	150,3
1,3	96,7	12,6	128,4	39,0	150,4
1,4	99,4	14,4	130,0	40,9	151,4
1,5	98,0	14,6	130,4	42,8	152,4
1,5	98,0	15,7	131,5	45,2	153,7
1,5	100,5	16,2	132,1	46,7	154,4
1,7	100,0	17,0	133,1	47,8	154,9
1,7	101,0	17,4	133,5	48,6	155,4
1,7	101,2	18,4	134,6	50,9	156,4
2,2	103,0	19,4	135,6	53,5	157,5
2,2	103,4	20,6	136,6	56,3	158,7
2,3	103,9	22,1	138,0	58,4	159,6
3,3	106,8	22,5	138,5	60,4	160,4
3,4	108,1	23,4	139,3	63,7	161,5
3,9	110,8	25,3	140,9	67,0	162,7
3,9	111,2	25,4	141,3	69,1	163,5
4,0	110,8	26,2	142,1	71,6	164,2
		27,9	143,3		

Aus der Tabelle 80 wurde die Kurve auf Tafel A konstruirt und aus dieser nach Einführung der Thermometerkorrektur die in Tabelle 81 und 82 gegebenen Werte abgelesen.

Tabelle 81.

Dampfspannkraft der Normal-Caprylsäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0	87,1	13	128,9	31	145,6	49	155,9
0,5	91,7	14	130,1	32	146,3	50	156,4
1	96,6	15	131,3	33	147,0	51	156,9
1,5	99,6	16	132,5	34	147,7	52	157,3
2	102,2	17	133,6	35	148,3	53	157,8
2,5	104,6	18	134,7	36	148,9	54	158,2
3	107,0	19	135,7	37	149,5	55	158,6
3,5	109,0	20	136,6	38	150,1	56	159,5
4	110,8	21	137,6	39	150,7	57	159,9
4,5	112,4	22	138,5	40	151,3	58	160,3
5	114,0	23	139,3	41	151,9	59	160,7
6	116,6	24	140,2	42	152,5	60	161,1
7	119,1	25	141,1	43	153,1	61	161,4
8	121,1	26	141,9	44	153,5	62	161,7
9	122,9	27	142,7	45	154,0	63	162,0
10	124,6	28	143,5	46	154,5	64	162,3
11	126,1	29	144,2	47	154,9	65	162,5
12	127,5	30	144,9	48	155,4	66	162,8

Tabelle 82.

Kochpunkte der Normal-Caprylsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
87	0,0	93	0,5	99	1,4	105	2,6
88	0,05	94	0,6	100	1,6	106	2,8
89	0,1	95	0,8	101	1,8	107	3,0
90	0,2	96	0,9	102	2,0	108	3,3
91	0,3	97	1,0	103	2,2	109	3,5
92	0,4	98	1,2	104	2,4	110	3,8

Tabelle 82 (Fortsetzung).

Temp.	Druck	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
111	4,1	124	9,8	137	20,9	150	39,0
112	4,4	125	10,5	138	22,0	151	40,8
113	4,8	126	11,1	139	23,1	152	42,7
114	5,1	127	11,8	140	24,3	153	44,6
115	5,4	128	12,6	141	25,6	154	46,8
116	5,8	129	13,4	142	26,8	155	48,9
117	6,2	130	14,2	143	28,1	156	51,1
118	6,6	131	15,0	144	29,6	157	53,5
119	7,1	132	15,9	145	31,0	158	55,9
120	7,6	133	16,8	146	32,5	159	58,3
121	8,1	134	17,8	147	34,0	160	61,0
122	8,6	135	18,8	148	35,7	161	63,6
123	9,2	136	19,8	149	37,3	162	66,0

Kahlbaum und **Schröter.**

Normal-Pelargonsäure.

Pelargonsäure von C. A. F. Kahlbaum wurde fraktionirt und der Siedepunkt der besten Portion mit N. Th. 821 unter 744,1 mm. und 26° C. zu 252° C. gefunden; daraus ergiebt sich, dass Normal-Pelargonsäure vom Siedepunkt 253,4° C. angewandt wurde. Nach den Angaben von Franchimont und Zincke[1]) ist der Siedepunkt 253,6° C. bei 760 mm.

Der Schmelzpunkt wurde gefunden bei 12,6° C. Zincke und Franchimont[1]) und ebenso Krafft[2]) geben denselben zu 12,5° C. an. Die Temperaturmessungen

[1]) Zincke und Franchimont, Liebig. Annal. Bd. 164. 1872. pag. 333.

[2]) Krafft, Deutsch. chem. Gesellsch. Ber. Bd. 15. 1882. pag. 1692.

wurden mit den Thermometern Th. 49, Th. 50 und Th. K. II, das letztere bei Anwendung der Quecksilberpumpe, ausgeführt.

Vom Barometer Bh. ist 8,9 mm. abzuziehen, von B. in Tabelle 84 9,0 mm.

Tabelle 83 und 84 bringen die Originalbeobachtungen.

Tabelle 83.

Normal-Pelargonsäure

(Wasserluftpumpe).

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck.
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
11	964,2	238,2	735,0	152,6	748,8	12	747,3	724,6	22,7
11	963,8	238,9	733,9	153,6	748,8	12	747,3	723,5	23,8
11	963,2	239,5	732,9	154,4	748,8	12	747,3	722,4	24,9
11	962,1	240,7	730,7	156,2	748,8	12	747,3	720,2	27,1
9	968,5	233,5	744,0	141,1	748,1	12	746,6	733,9	12,7
10	968,1	234,0	743,1	142,4	748,0	12	746,5	732,8	13,7
10	967,9	234,8	742,2	143,4	747,8	12	746,3	731,9	14,4
14	970,2	232,8	746,5	134,5	746,1	13	744,5	735,7	8,8
15	969,9	233,2	745,7	135,8	745,9	13	744,3	734,8	9,5
15	969,1	234,0	744,0	137,6	745,5	14	743,8	733,2	10,6
15	968,4	235,0	742,5	140,1	745,4	14	743,7	731,6	12,1
15	966,1	237,2	737,8	146,0	745,2	14	743,5	727,0	16,5
14	965,0	238,2	735,8	148,2	745,2	14	743,5	725,0	18,5
12	944,2	258,9	694,5	173,2	743,9	12	742,5	684,0	58,5
13	941,5	261,9	689,0	175,0	743,8	12	742,4	678,3	64,1
14	939,5	264,0	684,9	176,8	743,7	13	742,1	674,0	68,1
15	938,7	265,2	682,8	177,0	743,2	13	741,6	672,0	69,6
21	965,0	239,7	734,4	134,3	733,6	18	731,5	722,8	8,7
16	963,3	240,0	732,3	136,8	733,2	15	731,4	721,3	10,1
18	962,2	242,1	729,3	141,2	732,8	17	730,8	718,0	12,8
21	959,0	245,8	722,2	148,9	731,7	18	729,6	710,6	19,0
21	948,0	256,8	700,0	166,0	731,6	18	729,5	688,5	41,0
21	946,8	258,0	697,6	167,1	731,6	18	729,5	686.1	43,4

Tabelle 83 (Fortsetzung).

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{r+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
21	945,6	259,3	695,1	168,2	731,6	18	729,5	683,6	45,9
21	944,5	260,5	693,0	169,1	731,6	18	729,5	681,5	48,0
21	942,9	262,0	689,7	170,4	731,6	18	729,5	678,3	51,2
21	941,4	263,4	686,8	171,5	731,6	18	729,5	675,4	54,1
21	940,0	264,8	684,0	172,6	731,6	18	729,5	672,6	56,9
21	953,8	251,2	711,7	158,1	731,4	18	729,3	700,2	29,1
21	952,2	252,7	708,8	160,3	731,5	18	729,4	697,2	32,2
21	951,0	254,0	706,5	161,8	731,5	18	729,4	694,8	34,6
21	949,9	255,0	704,2	163,3	731,6	18	729,5	692,6	36,9
21	948,8	256,2	701,7	165,1	731,6	18	729,5	690,2	39,3
18	962,4	241,2	730,2	141,7	734,2	17	732,2	719,0	13,2
20	961,3	243,0	727,3	145,6	734,0	17	732,0	715,8	16,2
21	959,8	245,0	724,0	149,2	733,7	17	731,7	712,3	19,4
21	959,3	245,7	722,8	150,2	733,5	17	731,5	711,1	20,4
21	960,7	244,3	725,5	147,2	733,5	17	731,5	713,9	17,6
21	958,8	246,2	721,6	151,4	733,5	17	731,5	710,0	21,5
21	956,5	248,4	717,1	155,4	733,5	17	731,5	705,5	26,0
21	955,5	249,4	715,1	157,1	733,5	17	731,5	703,5	28,0
21	954,2	250,7	712,5	159,2	733,5	17	731,5	700,9	30,6

Tabelle 84.

Normal-Pelargonsäure.

(Quecksilberluftpumpe.)

T.	B.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
24	751,8	113,5	744,3	23	741,5	739,7	1,8
24	752,0	113,2	744,3	23	741,5	739,9	1,6
24,5	751,0	113,3	744,3	23	741,5	739,8	1,7
24,5	752,7	107,3	744,2	23	741,4	740,6	0,8
24	753,0	102,5	744,2	23	741,4	740,9	0,5

Tabelle 84 (Fortsetzung.)

T.	B.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
24	753,2	99,2	744,1	23	741,3	741,1	0,2
24	753,3	95,5	744,1	23	741,3	741,2	0,1
25,5	745,9	133,4	744,3	24	741,4	733,8	7,6
25,5	746,9	131,2	744,3	24	741,4	734,8	6,6
25,5	748,1	127,8	744,3	24	741,4	736,0	5,4
25,5	749,1	125,0	744,3	24	741,4	737,0	4,4
25,5	750,0	121,8	744,2	24	741,3	737,9	3,4
25,5	751,1	117,4	744,3	25	741,3	738,8	2,5
26	752,0	111,4	744,3	25	741,3	739,7	1,6
26	752,7	108,5	744,3	25	741,3	740,4	0,9
26	753,0	104,0	744,4	25	741,4	740,7	0,7
26	753,5	98,4	744,4	25	741,4	741,2	0,2
26	753,8	94,5	744,4	25	741,4	741,4	0,0
26	746,0	133,9	744,4	25	741,4	733,7	7,7
26,5	747,1	131,2	744,5	25	741,5	734,7	6,8
26,5	748,5	128,2	744,5	25	741,5	736,1	5,4
26,5	749,8	123,4	744,5	25	741,5	737,4	4,1
26,5	751,0	120,4	744,5	25	741,5	738,4	3,1
26,5	752,0	116,0	744,8	25	741,8	739,4	2,4
26,5	752,5	113,6	745,0	25	742,0	739,9	2,1
26,5	753,6	107,2	745,0	25	742,0	741,0	1,0
26,5	754,0	104,0	745,1	25	742,1	741,4	0,7

Die in beiden Tabellen 83 und 84 mitgeteilten Zahlen haben wir in der folgenden Tabelle 85 vereinigt, nach der Grösse des Druckes geordnet und aus denselben die Kurve auf Tafel A konstruirt.

Tabelle 85.
Normal-Pelargonsäure.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C	mm.	°C.	mm.	°C.
0,0	94,6	3,4	121,8	13,2	141,7	29,1	158,1
0,1	95,5	4,1	123,4	13,7	142,4	30,6	159,2
0,2	98,4	4,4	125,0	14,4	143,4	32,2	160,3
0,2	99,2	5,4	127,8	16,2	145,6	34,6	161,8
0,5	102,5	5,4	128,2	16,5	146,0	35,7	162,8
0,7	104,0	6,6	131,2	17,6	147,2	36,9	163,8
0,7	104,2	6,8	131,2	18,5	148,2	39,3	165,1
0,8	107,3	7,6	133,4	19,0	148,9	41,0	166,0
0,9	108,5	7,7	133,9	19,4	149,2	43,4	167,1
1,0	107,2	8,7	134,3	20,4	150,2	45,9	168,2
1,6	111,4	8,8	134,5	21,5	151,4	48,0	169,1
1,6	113,2	9,5	135,8	22,7	152,6	51,2	170,4
1,7	113,3	10,1	136,8	23,8	153,6	54,1	171,5
1,8	113,5	10,6	137,6	24,9	154,4	56,9	172,6
2,1	113,6	12,1	140,1	26,9	155,4	58,5	173,2
2,4	116,0	12,7	141,1	27,1	156,2	64,1	175,0
2,5	117,4	12,8	141,2	28,0	157,1	68,1	176,3
3,1	120,4					69,6	177,0

Aus den oben mitgeteilten Zahlen wurde die in Tafel A gegebene Kurve konstruirt und aus derselben die weiter unten zusammengestellten Werte abgelesen

Tabelle 86.
Dampfspannkraft der Normal-Pelargonsäure nach mm. geordnet.

Druck.	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0	92,1	2	114,5	4	123,6	7	131,5
0,5	102,2	2,5	117,4	4,5	125,3	8	133,5
1	107,8	3	119,6	5	126,8	9	135,3
1,5	111,1	3,5	121,9	6	129,3	10	136,9

Tabelle 86 (Fortsetzung).

Druck.	Temp.	Druck	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
11	138,6	24	154,0	36	163,2	48	169,5
12	140,1	25	154,9	37	163,8	49	169,9
13	141,5	26	155,8	38	164,4	50	170,3
14	143,0	27	156,6	39	165,0	51	170,7
15	144,2	28	157,4	40	165,5	52	171,1
16	145,5	29	158,2	41	166,0	53	171,5
17	146,7	30	159,0	42	166,5	54	171,9
18	147,9	31	159,8	43	167,1	55	172,3
19	149,0	32	160,5	44	167,6	56	172,7
20	150,0	33	161,3	45	168,1	57	173,1
21	151,1	34	162,0	46	168,6	58	173,4
22	152,1	35	162,6	47	169,1	59	173,8
23	153,1					60	174,1

Tabelle 87.

Kochpunkte der Normal-Pelargonsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
95	0,1	136	9,6	148	18,6	160	32,5
100	0,3	137	10,2	149	19,6	161	34,0
105	0,7	138	10,9	150	20,5	162	35,5
110	1,2	139	11,6	151	21,5	163	37,1
115	2,0	140	12,2	152	22,6	164	38,8
120	3,0	141	13,0	153	23,7	165	40,6
125	4,4	142	13,7	154	24,8	166	42,5
130	6,3	143	14,5	155	26,0	167	44,5
131	6,8	144	15,2	156	27,2	168	46,7
132	7,3	145	16,1	157	28,4	169	49,1
133	7,8	146	16,9	158	29,7	170	51,5
134	8,4	147	17,8	159	31,0	171	54,6
135	9,0					172	56,9

Kahlbaum und **Schröter.**

Caprinsäure.

Nach Angaben von Guthzeit[1]) wurde die angewandte Säure aus normalem Oktylalkohol durch Acetessigestersynthese gewonnen. Die nachstehenden Gleichungen veranschaulichen die Reaktionsfolge.

$C_8 H_{17} OH + JH = C_8 H_{17} J + H_2 O$
Oktylalkohol + Jodwasserstoff = Oktyljodid + Wasser

$C_8 H_{17} J + CH_3 COCH(Na) COOC_2 H_5 = CH_3 COCH(C_8 H_{17}) COOC_2 H_5 + NaJ$
Oktyljodid + Natracetessigester = Oktylacetessigester + Natriumjodid

$CH_3 CO CH(C_8 H_{17}) COOC_2 H_5 + 2KOH = C_9 H_{19} COOK + CH_3 COOK + C_2 H_5 OH$
Oktylacetessigester + Kaliumhydroxid = Kaliumcaprinat + Kaliumacetat + Alkohol

$C_9 H_{19} COOK + HCl = C_9 H_{19} COOH + KCl$
Kaliumcaprinat + Chlorwasserstoff = Caprinsäure + Kaliumchlorid

Die so dargestellte Säure zeigte den korr. Siedepunkt 268,4° C. und schmolz bei 31,3° C. Nach Angaben von Grimm[2]) kocht die Säure unter teilweiser Zusetzung bei 268–270° C. und hat ihren Schmelzpunkt bei 30° C. Krafft[3]) fand denselben übereinstimmend mit unseren Beobachtungen bei 31,3°–31,4° C., den Siedepunkt giebt er zu 268—269° C. an.

Die Temperaturmessungen wurden mit Th. K. II. und N. Th. 1396 ausgeführt.

Von Barometer Bv. ist 15,1, von Bh. 18,8 zu subtrahiren.

Die Tabellen 88 und 89 bringen die Originalbeobachtungen.

---

[1]) Guthzeit, Liebig Annal. Bd. 204, 1880, pag. 1.
[2]) Grimm, Liebig Annal. Bd. 157, 1871, pag. 264.
[3]) Krafft, Deutsch. chem. Gesellsch. Ber. 15, 1882, pag. 1696.

Tabelle 88.

Caprinsäure.

(Wasserluftpumpe.)

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
11	752,2	756,0	151,0	745,9	9	744,8	735,8	9,0
11	751,2	755,0	152,8	745,9	9	744,8	734,8	10,0
11	750,7	754,4	153,7	745,9	9	744,8	734,2	10,6
12	750,1	753,9	154,6	745,9	9	744,8	733,5	11,3
12	749,6	753,3	155,4	745,9	9	744,8	733,0	11,8
12	749,0	752,8	156,2	745.9	9	744,8	732,4	12,4
12	748,2	752,0	157,2	745,9	9	744,8	731,6	13,2
12	747,5	751,3	158,1	745,9	10	744,7	730,9	13,8
12	746,9	750,6	159,0	745,9	10	744,7	730,3	14,4
12	746,2	750,0	159,9	745,9	10	744,7	729,6	15,1
12	745,7	749,5	160,5	745,8	10	744,6	729,1	15,5
12	744,7	748,5	161,6	745,7	10	744,5	728,1	16,4
12	743,6	747,4	162,7	745,7	10	744,5	727,0	17,5
13	742,5	746,1	164,0	745,6	10	744,4	725,8	18,6
13	741,3	745,0	165,2	745,6	10	744,4	724,6	19,8
13	740,0	743,9	166,3	745,6	10	744,4	723,4	21,0
13	739,1	743,0	167,2	745,5	10	744,3	722,5	21,8
13	738,1	742,0	168,2	745,5	11	744,2	721,5	22,7
14	737,0	740,8	169,3	745,4	11	744,1	720,2	23,9
14	735,7	739,3	170,3	745,3	11	744,0	718,9	25,1
15	734,3	738,0	171,2	744,9	11	743,6	717,3	26,3
15	733,0	736,9	172,0	744,9	11	743,6	716,1	27,5
15	731,7	735,5	173,0	744,9	11	743,6	714,8	28,8
15	730,3	734,0	173,9	744,9	12	743,5	713,3	30,2
15	728,7	732,5	174,9	744,8	12	743,4	711,8	31,6
15	727,0	730,8	176,1	744,8	12	743,4	710,1	33,3
15	725,5	729,1	177,1	744,8	12	743,4	708,6	34,8
15	723,5	727,0	178,3	744,8	12	743,4	706,5	36,9
15	721,5	725,1	179,3	744,8	12	743,4	704,6	38,8
15	719,3	723,1	180,6	744,8	12	743,4	702,4	41,0
15	716,1	720,0	182,2	744,8	12	743,4	699,3	44,1

Tabelle 88 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
15	714,2	718,0	183,1	744,8	12	743,4	697,3	46,1
16	712,0	715,9	184,0	744,8	12	743,4	695,1	48,3
16	710,0	713,7	185,0	744,8	12	743,4	693,0	50,4
16	708,0	711,7	185,9	744,8	12	743,4	691,0	52,4
16	705,0	709,0	187,2	744,9	12	743,5	690,1	55,3

Tabelle 89.

Caprinsäure.

(Quecksilberluftpumpe).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C	mm.	mm.	°C.	mm.	°C·	mm.	mm.	mm.
15	753,0	11,5	121,0	741,7	13	740,1	739,7	0,4
16	753,3	11,5	118,4	741,6	14	739,9	739,7	0,2
16	753,4	11,6	116,5	741,5	14	739,8	739,7	0,1
16	753,0	11,7	121,0	741,5	14	739,8	739,3	0,5
17	752,3	11,8	125,2	741,5	15	739,7	738,3	1,4
17	751,4	11,8	126,6	740,8	15	739,0	737,4	1,6
17	751,0	11,8	130,0	740,8	15	739,0	737,0	2,0
17	750,1	11,8	133,2	740,7	15	738,9	736,1	2,8
17	749,5	11,9	135,8	740,7	15	738,9	735,4	3,5
17	748,9	11,9	138,4	740,7	16	738,8	734,8	4,0
17	747,9	11,9	141,2	740,6	16	738,7	733,8	4,9
18	747,0	11,9	143,0	740,5	16	738,6	732,8	5,8
18	746,1	11,9	144,9	740,5	16	738,6	731,9	6,7
18	745,2	11,9	146,6	740,5	16	738,6	731,0	7,6
18	744,8	11,9	148,2	740,4	16	738,5	730,6	7,9
18	744,0	11,9	149,6	740,4	17	738,4	729,8	8,6
18	743,1	12,0	151,8	740,4	17	738,4	728,8	9,6
18	742,4	12,0	152,8	740,3	17	738,3	728,1	10,2
18	741,8	12,0	154,0	740,3	17	738,3	727,5	10,8
18	741,0	12,0	155,0	740,3	17	738,3	726,7	11,6

Tabelle 89 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
19	739,8	12,0	157,0	740,2	17	738,2	725,5	12,8
19	738,3	12,0	158,8	740,2	17	738,2	724,0	14,2
19	736,5	12,0	161,1	740,2	17	738,2	722,2	16,0
19	738,9	12,0	158,2	740,2	17	738,2	724,6	13,6
19	741,5	12,0	154,2	740,2	17	738,2	727,2	11,0
19	743,4	11,9	150,8	740,2	17	738,2	729,2	9,0
19	745,0	11,9	147,0	740,3	17	738,3	730,8	7,5
19	746,8	11,9	143,5	740,3	17	738,3	732,6	5,7
19	748,6	11,9	138,2	740,3	17	738,3	734,4	3,9
19	749,9	11,9	134,2	740,4	17	738,4	735,7	2,6
19	751,3	11,9	126,8	740,4	17	738,4	737,1	1,2
19	752,2	11,9	122,7	740,6	17	738,6	738,0	0,6
15	750,8	11,4	135,2	742,2	14	740,5	737,5	3,0
16	751,3	11,4	132,2	742,2	14	740,5	737,9	2,6
16	751,8	11,4	130,7	742,2	14	740,5	738,4	2,1
17	753,0	11,6	124,8	742,2	15	740,4	739,2	1,2
17	753,6	11,6	122,2	742,2	15	740,4	739,8	0,6
17	754,0	11,6	121,0	742,2	15	740,4	740,2	0,2

Die nachfolgende Tabelle 90 bringt die sämmtlichen Beobachtungen noch einmal nach den Drucken geordnet, wie dieselben zur Konstruktion der Kurve auf Tafel A Verwendung fanden; doch ist in diesem Falle bereits der Temperaturkorrektion mit Rücksicht auf die zwei verschiedenen Thermometer, die gebraucht wurden, Rechnung getragen worden.

Tabelle 90.

Caprinsäure.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0,1	116,3	4,0	138,3	11,6	155,0	22,7	168,2
0,2	118,2	4,9	141,1	11,8	155,4	23,9	169,3
0,2	120,8	5,7	143,5	12,4	156,2	25,1	170,3
0,4	120,8	5,8	143,0	12,8	157,0	26,3	171,2
0,5	120,8	6,7	144,9	13,2	157,2	27,5	171,7
0,6	122,0	7,5	147,0	13,6	158,2	28,8	172,7
0,6	122,5	7,6	146,6	13,8	158,1	30,2	173,6
1,2	124,6	7,9	148,2	14,2	158,4	31,6	174,6
1,2	126,7	8,6	149,6	14,4	158,6	33,8	175,9
1,4	125,1	9,0	150,8	15,1	159,5	34,8	176,9
1,6	126,5	9,0	151,0	15,5	160,1	36,9	178,1
2,0	129,9	9,6	151,8	16,0	160,7	38,8	179,1
2,1	130,6	10,0	152,8	16,4	161,2	41,0	180,5
2,6	132,1	10,2	152,8	17,5	162,7	44,1	182,1
2,6	134,1	10,6	153,7	18,6	164,0	46,1	183,0
2,8	133,1	10,8	154,0	19,8	165,2	48,3	183,9
3,0	135,1	11,0	154,2	21,0	166,3	50,4	184,9
3,5	135,7	11,3	154,6	21,8	167,2	52,4	185,8
3,9	138,1					55,3	187,1

Aus der nach den obenstehenden Werten konstruirten Kurve wurden die Dampfspannkraft und die Siedetemperatur der Caprinsäure, wie sie die folgenden beiden Tabellen bringen, abgelesen.

Tabelle 91.

Dampfspannkraft der Caprinsäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.
mm.	°C.
0,5	120,3
1	124,5
1,5	127,8
2	130,5
2,5	132,9
3	134,9
3,5	136,8
4	138,5
4,5	140,0
5	141,4
6	144,0
7	146,3
8	148,4
9	150,3
10	152,0
11	153,7
12	155,3
13	156,8
14	158,2
15	159,5
16	160,7
17	161,8
18	163,0
19	164,0
20	165,0
21	166,0
22	167,0
23	167,9
24	168,8
25	169,9
26	170,5
27	171,3
28	172,1
29	172,8
30	173,5
31	174,2
32	174,9
33	175,6
34	176,3
35	176,9
36	177,5
37	178,2
38	178,7
39	179,3
40	179,8
41	180,4
42	180,9
43	181,4
44	181,9
45	182,4
46	182,9
47	183,4
48	183,9
49	184,3
50	184,8
51	185,2
52	165,6
53	186,1
54	186,5
55	186,9
56	187,3
57	187,7
58	188,1
59	168,5
60	188,9
61	189,3

Tabelle 92.

Kochpunkte der Caprinsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck
°C.	mm.
116	0,1
117	0,2
118	0,3
119	0,4
120	0,5
121	0,6
122	0,7
123	0,8
124	0,9
125	1,1
126	1,2
127	1,4
128	1,5
129	1,7
130	1,9
131	2,1
132	2,3
133	2,5
134	2,8
135	3,0
136	3,3
137	3,6
138	3,9
139	4,2
140	4,5
141	4,8
142	5,2
143	5,6
144	6,0
145	6,4
146	6,9
147	7,3

Tabelle 92 (Fortsetzung).

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
148	7,8	159	14,6	170	25,4	181	42,2
149	8,3	160	15,4	171	26,6	182	44,2
150	8,8	161	16,3	172	27,9	183	46,2
151	9,4	162	17,1	173	29,3	184	48,3
152	10,0	163	18,0	174	30,7	185	50,5
153	10,6	164	19,0	175	32,1	186	52,8
154	11,2	165	20,0	176	33,6	187	55,2
155	11,8	166	21,0	177	35,1	188	57,7
156	12,5	167	22,0	178	36,8	189	60,2
157	13,2	168	23,1	179	38,5	190	62,9
158	13,9	169	24,2	180	40,2		

Kahlbaum und **Schröter.**

2. Isosäuren. $C_n H_{2n} O_2$.

Für den Vergleich der Resultate schien es von Interesse, auch einige Isosäuren mit in Betracht ziehen zu können, wir haben deshalb ausser der schon untersuchten Isovaleriansäure, die noch einmal geprüft wurde, die nächst niedere, die Isobuttersäure, und die nächst höhere, die Isocapronsäure, gleichfalls untersucht.

Isobuttersäure.

Die Isobuttersäure, von C. A. F. Kahlbaum bezogen, siedete ganz konstant zwischen 153,4 und 153,5° C. unter dem Druck 735 mm. und 12° C. nach N. Th. 1396, demnach wurde eine Isobuttersäure vom Siedepunkt 154,1° C. angewandt. Nach den Angaben von Pierre und Puchot[1]) soll die Säure ihren Siedepunkt bei 155,5° C. haben, Linnemann & Zotta[2]) dagegen geben übereinstimmend mit uns als Kochpunkt 154,1° C. an. Der Schmelzpunkt wurde gefunden zu —47° C. Sonstige Angaben von Belang über die Schmelzpunkte der drei ersten Isosäuren liegen unseres Wissens nicht vor.

Die Temperaturmessungen wurden mit N. Th. 817 vorgenommen.

Beide Barometer tauchten in weite Gefässe, und ist von Bv. 12,5 mm., von Bh. 8,0 mm. abzuziehen. Es wurde zunächst nur mit der Wasserluftpumpe beobachtet.

Tabelle 93 bringt die Originalbeobachtungen.

---

[1]) Pierre & Puchot. Comptes rendus. Bd. 75. 1872. pag. 1006.
[2]) Linnemann & Zotta, Liebig. Annal. Bd. 162. 1872. pag. 9.

Tabelle 93.

Isobuttersäure

(Wasserluftpumpe.)

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{h+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
13	739,4	735,1	59,0	739,5	11	738,2	725,4	12,8
13	734,1	729,9	64,8	739,3	11	738,0	720,2	17,8
13	732,7	728,2	66,1	739,1	11	737,8	718,6	19,2
13	731,0	726,6	67,5	739,1	11	737,8	716,9	20,9
13	729,3	725,0	68,6	738,7	11	737,4	715,3	22,1
13	727,9	723,3	69,8	738,6	11	737,3	713,7	23,6
14	712,1	708,0	79,0	737,5	12	736,1	698,1	38,0
14	711,1	706,9	79,6	737,5	12	736,1	697,1	39,0
14	709,8	705,5	80,3	737,4	12	736,0	695,7	40,3
14	704,5	700,1	82,5	736,9	12	735,5	690,4	45,1
14	699,6	695,1	84,4	736,8	12	735,4	685,4	50,0
14	696,9	692,3	85,6	736,8	12	735,4	682,7	52,7
11	736,0	731,6	59,0	736,3	13	734,8	722,2	12,6
11	735,4	731,0	59,6	736,3	13	734,8	721,6	13,2
11	734,0	729,7	61,2	736,3	13	734,8	720,2	14,6
12	733,0	728,7	62,7	736,4	13	734,9	719,1	15,8
12	731,6	727,3	64,1	736,4	13	734,9	717,7	17,2
13	717,9	713,7	72,8	732,6	10	731,4	704,0	27,4
13	714,1	710,0	75,0	732,3	10	731,1	700,2	30,9
12	729,2	724,9	62,9	732,5	10	731,3	715,3	16,0
13	719,2	714,9	71,0	731,7	11	730,4	705,2	25,2
15	695,9	691,5	83,2	730,2	13	728,7	681,7	47,0
15	688,1	683,8	86,3	730,5	13	729,0	674,0	55,0
15	685,3	681,0	87,4	731,0	13	729,5	671,2	58,3
13	732,0	727,5	58,4	731,4	11	730,1	717,9	12,2
14	721,0	716,5	71,8	734,4	12	733,0	706,8	26,2
15	713,8	709,2	76,5	734,3	12	732,9	699,5	33,4
15	705,0	700,7	80,8	734,0	13	732,5	690,8	41,7
15	687,4	682,9	87,9	733,8	13	732,3	673,1	59,2
15	710,2	705,6	77,9	733,3	12	731,9	695,9	36,0

Für die Konstruktion der Kurve auf Tafel B wurden die Beobachtungen nach der Grösse der Dampfdrucke geordnet und in der folgenden Tabelle 94 zusammengestellt.

Tabelle 94.
Isobuttersäure.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
12,2	58,4	17,8	64,8	27,4	72,8	41,7	80,8
12,6	59,0	19,2	66,1	30,9	75,0	45,1	82,5
12,8	59,0	20,9	67,5	33,4	76,5	47,0	83,2
13,2	59,6	22,1	68,6	36,0	77,9	50,0	84,4
14,6	61,2	23,6	69,8	38,0	79,0	52,7	85,6
15,8	62,7	25,2	71,0	39,0	79,6	55,0	86,3
16,0	62,9	26,2	71,8	40,3	80,3	58,3	87,4
17,2	64,1					59,2	87,9

Aus der Kurve wurden die Werte abgelesen, wie sie nach Einführung der Thermometerkorrektion die Tabellen 95 und 96 zeigen.

Tabelle 95.
Dampfspannkraft der Isobuttersäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
12	58,1	23	69,2	34	76,7	45	82,3
13	59,4	24	70,0	35	77,3	46	82,7
14	60,6	25	70,7	36	77,9	47	83,1
15	61,8	26	71,5	37	78,5	48	83,5
16	62,8	27	72,3	38	79,0	49	83,9
17	63,8	28	73,0	39	79,5	50	84,4
18	64,8	29	73,6	40	80,0	51	84,7
19	65,7	30	74,3	41	80,5	52	85,1
20	66,8	31	74,9	42	81,0	53	85,5
21	67,5	32	75,5	43	81,4	54	85,9
22	68,3	33	76,1	44	81,8	55	86,3

Tabelle 96.

Kochpunkte der Isobuttersäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
60	13,4	69	22,6	78	36,1
61	14,3	70	23,9	79	38,0
62	15,2	71	25,2	80	40,0
63	16,1	72	26,5	81	42,0
64	17,1	73	27,9	82	44,3
65	18,1	74	29,4	83	46,8
66	19,2	75	31,0	84	49,2
67	20,3	76	32,6	85	51,6
68	21,4	77	34,3	86	54,0

Etwa anderthalb Jahr nachdem die vorstehenden Versuche angestellt worden waren, wurden im September 1892 mit der gleichen Isobuttersäure die Versuche unter Anwendung der Quecksilberluftpumpe auch noch auf tiefere Drucke ausgedehnt. Das sehr gute Übergehen der beiden Kurven ineinander liefert einen neuen und erfreulichen Beweis für die berechtigte Anwendung beider Methoden, wie auch für den Grad der Genauigkeit der Beobachtungen überhaupt.

In der folgenden Tabelle 97 teilen wir die Originalbeobachtungen mit. In derselben ist von B. 10,5 mm. abzuziehen. Die Temperaturmessungen wurden mit Th. 2076 ausgeführt. Es ist demnach laut Tabelle 22 eine Temperaturkorrektion nicht anzubringen.

Tabelle 97.

Isobuttersäure

(Quecksilberluftpumpe).

T.	B.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
22,5	747,3	47,0	742,5	21	739,9	733,9	6,0
22,5	748,1	45,0	742,5	22	739,9	734,7	5,2
22,5	749,0	43,4	742,5	22	739,9	735,6	4,3
22,5	749,9	40,8	742,6	22	740,0	736,5	3,5
22,5	750,2	39,4	742,7	22	740,1	736,8	3,3
22,5	750,6	37,5	742,7	22	740,1	737,2	2,9
23	750,9	36,8	742,7	22	740,1	737,4	2,7
23	749,2	42,8	742,7	22	740,1	735,7	4,4
23	749,5	42,6	742,7	22	740,1	736,0	4,1
23	750,1	39,4	742,7	22	740,1	736,6	3,5
23	751,0	37,0	742,7	22	740,1	737,5	2,6
23	751,4	34,0	742,7	22	740,1	737,9	2,2
23	752,0	29,5	742,6	21	740,1	738,5	1,6
23	752,2	28,0	742,6	21	740,1	738,7	1,4
23	739,6	60,4	742,8	21	740,3	726,2	14,1
23	740,9	58,8	742,8	21	740,3	727,5	12,8
23	741,9	57,4	742,8	21	740,3	728,5	11,8
23	742,8	56,4	742,8	21	740,3	729,4	10,9
23,5	743,9	55,0	742,8	21	740,3	730,4	9,9
23,5	744,6	53,6	742,8	21	740,3	731,1	9,2
24	745,6	51,8	742,8	21	740,3	732,1	8,2
24	746,0	50,0	742,5	21	740,0	732,5	7,5
24	746,8	49,0	742,5	21	740,0	733,3	6,7
24	747,5	47,2	742,5	21	740,0	734,0	6,0
24	748,0	46,6	742,5	22	739,9	734,4	5,5
24	748,1	45,8	742,5	22	739,9	734,5	5,4
24	748,7	44,8	742,5	22	739,9	735,1	4,8
24	749,5	42,0	742,5	22	739,9	735,9	4,0
21	739,0	59,3	741,5	20	739,1	725,8	13,3
21	741,5	56,0	741,5	20	739,1	728,3	10,8
21,5	742,8	54,4	741,5	20	739,1	729,6	9,5

Tabelle 97 (Fortsetzung).

T.	B.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
21,5	743,8	52,6	741,5	20	739,1	730,6	8,5
22	745,0	50,4	741,5	20	739,1	731,7	7,4
22	746,0	48,2	741,4	21	738,9	732,7	6,2
22	748,0	43,0	741,4	21	738,9	734,7	4,2
22	749,0	39,0	741,4	21	738,9	735,7	3,2
22	750,0	35,0	741,4	21	738,9	736,7	2,2
22	751,0	27,0	741,4	21	738,9	737,7	1,2

Die in der vorstehenden Tabelle mitgeteilten Beobachtungen geben wir nachfolgend noch einmal nach mm. geordnet wieder.

Tabelle 98.

Isobuttersäure.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
1,2	27,0	3,5	39,4	5,4	45,8	8,5	52,6
1,4	28,0	3,5	40,8	5,5	46,6	9,2	53,6
1,6	29,5	4,0	42,0	6,0	47,0	9,5	54,4
2,2	34,0	4,1	42,6	6,0	47,2	9,9	55,0
2,2	35,0	4,2	43,0	6,2	48,2	10,8	56,0
2,6	37,0	4,3	42,8	6,7	49,0	10,9	56,4
2,7	36,8	4,4	43,4	7,4	50,4	11,8	57,4
2,9	37,5	4,8	44,8	7,5	50,0	12,8	58,8
3,2	39,0	5,2	45,0	8,2	51,8	13,3	59,3
3,3	39,4					14,1	60,4

Aus den vorstehend mitgeteilten Zahlen wurde die Kurve in Tafel B konstruirt und aus dieser die in den folgenden zwei Tabellen mitgeteilten Werte abgelesen.

Tabelle 99.

Dampfspannkraft der Isobuttersäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.
1	24,0	7	49,8
1,5	30,0	8	51,7
2	33,6	9	53,4
2,5	36,3	10	55,0
3	38,5	11	56,5
3,5	40,5	12	57,9
4	42,2	13	59,2
4,5	43,7	14	60,5
5	45,0	15	61,8
6	47,5	16	62,9

Tabelle 100.

Kochpunkte der Isobuttersäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
27	1,2	39	3,1	51	7,6
28	1,3	40	3,4	52	8,2
29	1,4	41	3,6	53	8,8
30	1,5	42	3,9	54	9,4
31	1,6	43	4,3	55	10,0
32	1,75	44	4,6	56	10,7
33	1,9	45	5,0	57	11,4
34	2,1	46	5,4	58	12,1
35	2,3	47	5,8	59	12,6
36	2,5	48	6,2	60	13,4
37	2,7	49	6,7	61	14,4
38	2,9	50	7,1	62	15,2

Kahlbaum und **Schröter.**

Isovaleriansäure.

Die von uns angewandte Isovaleriansäure war aus Amylalkohol dargestellt, für solche Säure haben Conrad und Bischoff[1]) die von Erlenmeyer[2]) vermutete, zusammengesetzte Natur bestätigt.

Durch fraktionirte Krystallisation des Silbersalzes der Säure erkannten sie dieselbe zunächst als ein Gemisch zweier Säuren überhaupt und wiesen aus dem Vergleich der Löslichkeit der unterschiedenen Fraktionen mit der Löslichkeit der von ihnen aus Malonsäureester dargestellten isopropylessigsauren- und methyläthylessigsauren Silbersalze nach, dass die gewöhnliche Isovaleriansäure ein Gemenge eben dieser beiden Säuren ist.

Während die Siedetemperatur der synthetischen Isopropylessigsäure bei 174° C. und die der Methyläthylessigsäure bei 175° C. gefunden wurde, kochte das aus Amylalkohol dargestellte Gemisch beider Säuren, die gewöhnliche Isovaleriansäure, bei 174—175° C.

Da Herr Landolt ebenso wie die späteren Beobachter das Säuregemisch untersucht hatte, so waren wir gezwungen, wie für die statische, so auch für die dynamische Methode die gleiche Säure zu wählen; ja, der uns bekannte zusammengesetzte Charakter derselben schien uns besonders geeignet, die Zuverlässigkeit sowohl unserer dynamischen Methode, als auch der graphischen Bearbeitung der gewonnenen Werte noch einmal zu prüfen.

Wir haben deshalb die Säure einer dreimaligen Untersuchung unterzogen, und zwar in der Weise, dass

---

[1]) Conrad und Bischoff, Liebig. Annal. Bd. 204. 1880. pag. 157.

[2]) Erlenmeyer, Liebig. Annal. Bd. 160. 1871. pag. 299.

wir zunächst eine Bestimmungsreihe mit der Quecksilberluftpumpe bei niedern Drucken ausführten, alsdann bei geringstem Druck die gesammte Säure überdestillirten und mit dem Destillat eine zweite Bestimmungsreihe vornahmen. Wiederum wurde die ganze Masse destillirt und mit diesem zweiten Destillat eine dritte Bestimmungsreihe sowohl mit der Quecksilber- als auch mit der Wasserluftpumpe ausgeführt. Aus den bei den ersten beiden Bestimmungsreihen erhaltenen Werten wurden je für sich die in den Tabellen 101 und 102 mitgeteilten Zahlen durch graphische Interpolation erhalten. In den Tabellen 103 bis 105 sind die in den verschiedenen Bestimmungsreihen gemachten Originalbeobachtungen gesammelt und ist dann aus diesen die Tabelle 106 zusammengestellt, die zur Konstruktion der Hauptkurve benützt wurde. Ein Vergleich der verschiedenen Werte giebt den gewünschten Aufschluss über die erreichte Genauigkeit, die um so wirkungsvoller ausfällt, wenn wir betonen, dass die Bestimmungen von zum Teil noch ganz ungeübten Beobachtern ausgeführt wurden.

Die von C. A. F. Kahlbaum bezogene aus dem Äther hergestellte Säure siedete unter 740 mm. und 16°C. nach N. Th. 1396 bei 174,6°C. Nach Anbringen aller Korrekturen wurde somit eine Säure vom Kochpunkt 175,1°C. angewendet. Der Erstarrungspunkt wurde wie früher um —36°C. gefunden. Die zweite nach Beendigung aller Versuche ausgeführte Kochpunktsbestimmung ergab korr. 175,0°C.

Die Temperaturmessungen wurden sämmtlich mit N. Th. 817 vorgenommen und ist der Thermometerkorrektur direkt Rechnung getragen.

Tabelle 101.

Dampfspannkraft der Isovaleriansäure nach mm. **geordnet.**

I. Bestimmungsreihe (Quecksilberluftpumpe).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
1,5	52,4	4,5	63,2	7,5	70,4
2	54,7	5	64,6	8	71,4
2,5	56,7	5,5	65,9	8,5	72,4
3	58,6	6	67,1	9	73,3
3,5	60,3	6,5	68,3	9,5	74,2
4	61,8	7	69,3	10	75,1

Tabelle 102.

Dampfspannkraft der Isovaleriansäure nach mm. **geordnet.**

II. Bestimmungsreihe. (Quecksilberluftpumpe.)

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
1,5	52,4	4,5	63,6	7,5	70,5
2	55,0	5	65,0	8	71,4
2,5	57,0	5,5	66,3	8,5	72,2
3	58,9	6	67,4	9	73,0
3,5	60,5	6,5	68,5	9,5	73,8
4	62,1	7	69,5	10	74,6

Die Bedeutung der Kolonnen in den folgenden Tabellen ist die sonst gebrauchte. In Tabelle 105 ist das von Bv. und Bh. Abzuziehende bereits in Rechnung gebracht.

Tabelle 103.

Isovaleriansäure.

I. Bestimmungsreihe.
(Quecksilberluftpumpe).

T.	B. o.	B. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
20	750,4	13,9	67,3	742,3	18	740,0	733,9	6,1
19	751,9	13,9	63,2	742,3	18	740,0	735,6	4,4
19	752,2	13,9	62,1	742,4	18	740,1	735,9	4,2
19	752,6	14,0	60,8	742,4	18	740,1	736,4	3,7
19	753,3	14,0	59,2	742,4	18	740,1	736,9	3,2
20	753,7	14,0	58,0	742,4	19	740,0	737,1	2,9
20	754,2	14,0	55,2	742,4	19	740,0	737,6	2,4
20	754,9	14,0	53,5	742,4	19	740,0	738,3	1,7
20	755,2	14,0	51,0	742,3	19	739,9	738,6	1,3
20	755,5	14,0	50,0	742,4	19	740,0	738,9	1,1
20	755,8	14,0	49,2	742,4	19	740,0	739,2	0,8
20	754,9	14,0	53,7	742,3	19	739,9	738,3	1,6
20	754,8	14,0	56,6	742,3	19	739,9	737,5	2,4
20	753,2	14,0	59,2	742,2	19	739,8	736,6	3,2
20	752,6	14,0	61,9	742,3	19	739,9	735,9	4,0
20	751,8	14,0	64,6	742,3	19	739,9	735,1	4,8
21	751,4	14,2	65,4	742,4	19	740,0	734,5	5,5
21	750,4	14,0	67,8	742,4	19	740,0	733,7	6,3
21	749,7	14,0	69,6	742,4	19	740,0	733,0	7,0
21	748,9	14,0	71,0	742,4	19	740,0	732,2	7,8
21	748,0	14,0	72,6	742,3	19	739,9	731,3	8,6
21	747,9	14,0	73,0	742,4	19	740,0	731,2	8,8
20	746,9	14,0	74,6	742,4	19	740,0	730,4	9,6
20	745,7	14,0	76,4	742,4	19	740,0	729,2	10,8
20	745,0	14,0	77,6	742,5	19	740,1	728,5	11,6
20	744,0	14,0	78,7	742,6	19	740,2	727,5	12,7

Tabelle 104.

Isovaleriansäure.

II. Bestimmungsreihe.
(Quecksilberluftpumpe.)

T.	Bo.	Bu.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm	mm.	mm.
17	758,8	14,5	57,5	746,7	16	744,6	742,1	2,5
18	760,0	14,5	51,8	746,7	16	744,6	743,2	1,4
18	760,1	14,5	50,5	746,7	16	744,6	743,3	1,3
18	760,3	14,4	49,5	746,8	17	744,6	743,5	1,1
18	759,8	14,5	52,8	746,8	17	744,6	743,0	1,6
18	759,0	14,5	56,4	746,8	17	744,6	742,2	2,4
18	758,0	14,5	59,0	746,9	17	744,7	741,2	3,5
18	756,7	14,6	63,5	746,8	17	744,6	740,0	4,6
18	756,0	14,6	65,2	746,8	17	744,6	739,3	5,3
19	759,9	14,6	52,4	746,7	18	744,4	742,8	1,6
19	760,2	14,6	49,9	746,7	18	744,4	743,1	1,3
19	759,4	14,6	53,6	746,7	18	744,4	742,3	2,1
19	758,5	14,7	57,2	746,7	18	744,4	741,5	2,9
19	757,8	14,7	59,5	746,7	18	744,4	740,8	3,6
19	757,1	14,7	62,1	746,7	18	744,4	740,1	4,3
19	759,8	14,7	52,8	746,3	18	744,0	742,6	1,4
20	759,8	14,7	51,2	746,2	18	743,9	742,5	1,4
20	759,0	14,7	54,6	746,2	18	743,9	741,7	2,2
20	758,2	14,7	57,8	746,2	18	743,9	740,9	3,0
20	757,5	14,7	60,4	746,2	18	743,9	740,2	3,7
20	756,8	14,7	63,2	746,2	19	743,7	739,5	4,2
20	756,0	14,7	65,1	746,2	19	743,7	738.7	5,0
20	755,1	14,7	67,0	746,1	19	743,6	737,9	5,8
20	754,5	14,7	68,6	746,1	19	743,6	737,3	6,4
21	753,9	14,7	70,1	746,2	19	743,7	736,5	7,2
21	753,0	14,8	71,6	746,2	19	743,7	735,7	8,0
21	752,1	14,8	73,0	746,2	19	743,7	734,8	8,9
21	751,2	14,9	74,3	746,2	19	743,7	734,0	9,7
21	750,5	14,9	75,6	746,1	19	743,6	733,3	10,3
21	749,7	14,9	77,0	746,2	20	743,6	732,1	11,5
21	748,9	14,9	78,0	746,2	20	743,6	731,3	12,3

Tabelle 104 (Fortsetzung).

T.	Bo.	Bu.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
21	748,0	14,9	79,0	746,2	20	743,6	730,4	13,2
21	747,2	14,9	79,8	746,2	20	743,6	729,6	14,0
21	746,5	14,9	80,8	746,2	20	743,6	728,9	14,7
21	745,8	14,9	81,6	746,2	20	743,6	728,2	15,4
21	744,3	14,9	83,0	746,2	20	743,6	726,7	16,9
21	737,9	14,9	88,7	746,2	20	743,6	720,4	23,2

Tabelle 105.

Isovaleriansäure.

III. Bestimmungsreihe.

(Wasserluftpumpe).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
17	725,0	724,6	82,0	741,7	15	739,8	722,6	17,2
18	727,3	727,7	78,4	741,3	16	739,2	725,2	14,0
18	726,0	726,5	79,8	740,9	16	738,8	724,0	14,8
19	724,1	724,5	82,0	741,1	16	739,0	721,8	17,2
18	723,5	723,7	83,0	741,3	16	739,2	721,4	17,8
18	722,5	722,5	84,2	741,4	17	739,2	720,3	18,9
18	721,5	721,3	85,2	741,6	17	739,4	719,3	20,1
18	721,0	720,7	85,6	741,7	17	739,5	718,7	20,8
18	720,3	720,5	86,4	741,8	17	739,6	718,2	21,4
17	720,0	720,6	87,0	742,6	15	740,7	718,2	22,5
17	718,8	719,2	87,8	742,5	15	740,6	716,9	23,7
20	710,5	711,0	93,0	741,7	16	739,6	708,3	31,3
20	709,3	709,9	93,8	741,6	16	739,5	707,1	32,4
20	708,3	708,7	94,4	741,6	16	739,5	706,0	33,5
20	707,5	707,9	94,8	741,6	16	739,5	705,2	34,3
21	727,0	727,3	77,2	739,5	18	737,2	724,5	12,7
21	726,1	726,5	78,4	739,6	18	737,3	723,6	13,7

Tabelle 105 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$\frac{B^v + h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
21	723,7	724,5	80,6	739,3	18	737,6	721,5	15,5
22	723,5	724,0	81,0	739,2	19	736,8	721,1	15,7
21	722,5	723,3	81,8	739,3	19	736,9	720,3	16,6
21	721,8	722,3	82,6	739,3	19	736,9	719,5	17,4
21	721,3	721,5	83,2	739,2	19	736,8	718,8	18,0
21	720,2	720,7	84,2	739,2	19	736,8	717,8	19,0
21	719,3	719,6	85,0	739,0	18	736,7	716,9	19,8
21	718,1	718,5	85,8	739,1	18	736,8	715,7	21,1
21	717,5	717,5	86,6	739,1	18	736,8	714,9	21,9
21	716,4	716,7	87,2	739,0	19	736,6	714,0	22,6
21	715,6	716,2	87,9	739,1	19	736,7	713,3	23,4
20	719,7	720,0	80,2	734,9	18	732,6	717,4	15,2
21	718,2	718,5	81,6	734,7	18	732,4	715,8	16,6
21	716,5	717,2	83,0	734,7	18	732,4	714,3	18,1
21	715,2	716,0	84,0	734,4	18	732,1	713,0	19,1
23	709,9	710,3	87,6	733,0	20	730,5	707,3	23,2
24	710,2	710,4	88,0	732,7	20	730,2	707,3	22,9
25	705,6	706,2	90,0	731,7	20	729,2	702,8	26,4
19	721,6	722,3	77,8	735,4	20	732,8	719,6	13,2
20	718,4	719,0	81,6	735,2	20	732,8	716,2	16,4
20	717,5	718,0	82,4	735,2	20	732,6	715,3	17,3
21	716,4	716,9	83,4	735,1	20	732,5	714,1	18,4
22	713,2	713,4	86,4	735,1	20	732,5	710,6	21,9
22	711,1	711,7	87,8	734,8	20	732,3	708,7	23,6
22	710,5	711,2	88,6	735,7	20	733,1	708,2	24,9
21	706,7	706,9	91,8	736,0	20	733,4	704,2	29,2
21	704,9	705,5	92,8	736,0	20	733,4	702,6	30,8
21	703,9	704,4	93,4	736,1	20	733,5	701,7	31,8
21	702,9	703,0	94,2	736,2	20	733,6	700,5	33,1
21	699,4	699,5	96,0	736,2	20	733,6	697,0	36,6
21	698,2	698,3	96,6	736,3	20	733,7	695,9	37,8
21	695,4	696,2	97,8	736,4	20	733,8	693,3	40,5
20	694,6	694,6	98,6	736,6	20	734,0	692,2	41,8
20	692,9	693,2	99,6	736,7	20	734,1	690,7	43,4

Tabelle 105 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{b+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
20	691,2	691,5	100,4	736,7	20	734,1	689,0	45,1
19	713,0	713,2	88,2	737,4	18	735,1	710,8	24,3
18	711,4	711,7	89,2	737,3	18	735,0	709,4	25,6
18	710,5	710,7	89,6	737,3	19	734,9	708,4	26,5
18	709,5	709,7	90,2	737,2	19	734,8	707,4	27,4
19	708,7	709,0	90,8	737,1	19	734,7	706,6	28,1
19	708,0	708,2	91,4	737,1	19	734,7	705,7	29,0
21	704,5	704,9	93,2	736,6	20	734,0	702,2	31,8
21	703,4	703,5	93,8	736,6	20	734,0	701,0	33,0
21	702,9	703,1	94,2	736,4	20	733,8	700,5	33,3
21	701,2	701,4	95,0	736,2	20	733,6	698,8	34,8
21	696,4	696,6	97,4	735,7	20	733,1	694,0	39,1
21	694,9	695,1	97,8	735,7	20	733,1	692,5	40,6
21	694,0	694,3	98,4	735,7	20	733,1	691,7	41,4
22	693,4	693,5	98,8	735,7	20	733,1	690,9	42,2
22	692,3	692,3	99,2	735,7	20	733,1	689,7	43,4
22	691,4	691,5	99,6	735,7	20	733,1	688,9	44,2
22	690,4	690,8	100,0	735,7	20	733,1	688,0	45,1
22	689,7	689,9	100,6	735,8	20	733,2	687,2	46,0
22	688,5	689,0	101,0	735,9	20	733,3	686,2	46,9
22	687,4	687,8	101,4	736,0	20	733,4	685,0	48,4
22	686,4	686,5	101,9	736,0	20	733,4	683,9	49,5
21	685,4	685,4	102,4	736,1	20	733,5	682,9	50,6
21	684,2	684,3	103,2	736,3	20	733,7	681,8	51,9
21	683,0	683,2	103,6	736,6	20	734,0	680,6	53,4
21	682,1	682,2	104,2	736,9	20	734,3	679,7	54,6
21	680,9	681,1	104,6	736,9	20	734,3	678,5	55,8

Die folgende Tabelle 106 bringt, wie bereits gesagt, die Beobachtungen aller drei Bestimmungsreihen gemeinschaftlich und nach den Drucken geordnet, wie dieselben zur Konstruktion der Hauptkurve verwendet wurden; von einer Veröffentlichung dieser Kurve ist wegen des nicht einheitlichen chemischen Charakters der Säure abgesehen worden.

Tabelle 106.
Isovaleriansäure.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0,8	49,3	5,0	65,0	16,6	81,6	28,1	90,8
1,1	49,9	5,3	65,1	16,6	81,8	29,0	91,4
1,1	50,4	5,5	65,3	16,9	83,0	29,2	91,8
1,3	50,9	5,8	66,9	17,2	82,0	30,8	92,8
1,3	51,7	6,1	67,2	17,2	82,0	31,3	93,0
1,3	49,8	6,3	67,7	17,3	82,4	31,8	93,2
1,4	51,1	6,4	68,5	17,4	82,6	31,8	93,4
1,4	52,7	7,0	69,5	17,8	83,0	32,4	93,8
1,4	51,7	7,2	70,0	18,0	83,2	33,0	93,8
1,6	52,3	7,8	70,9	18,1	83,0	33,1	94,2
1,6	52,7	8,0	71,5	18,4	83,4	33,3	94,2
1,6	53,6	8,6	72,5	18,9	84,2	33,5	94,4
1,7	53,4	8,8	72,9	19,0	84,2	34,3	94,8
2,1	53,5	8,8	72,9	19,1	84,0	34,8	95,0
2,2	54,5	9,6	74,5	19,8	85,0	36,6	96,0
2,4	55,1	9,7	74,2	20,1	85,2	37,8	96,6
2,4	56,3	10,3	75,5	20,8	85,6	39,1	97,4
2,4	56,5	10,8	76,3	21,1	85,8	40,5	97,8
2,5	57,4	11,5	76,9	21,4	86,4	40,6	97,8
2,9	57,1	11,6	77,5	21,9	86,4	41,4	98,4
2,9	57,9	12,3	77,9	21,9	86,6	41,8	98,6
3,0	57,7	12,7	77,1	22,5	87,0	42,2	98,8
3,2	59,1	12,7	78,6	22,6	87,2	43,4	99,2
3,2	59,1	13,2	77,7	22,9	88,0	43,4	99,6
3,5	58,9	13,2	78,9	23,2	87,6	44,2	99,6
3,6	59,4	13,7	78,3	23,2	88,7	45,1	100,1
3,7	60,3	14,0	78,3	23,4	87,9	45,1	100,4
3,7	60,7	14,0	79,7	23,6	87,8	46,0	100,6
4,0	61,8	14,7	80,7	23,7	87,8	46,9	101,0
4,2	62,0	14,8	79,5	24,3	88,2	48,4	101,4
4,2	63,1	15,2	80,1	24,9	88,6	49,5	101,9
4,3	62,0	15,4	81,5	25,6	89,2	50,6	102,4
4,4	63,1	15,5	80,5	26,4	90,0	51,9	103,2
4,6	63,4	15,7	80,9	26,5	89,6	53,4	103,6
4,8	64,5	16,4	81,5	27,4	90,2	54,6	104,2
						55,8	104,6

Aus der Kurve wurden die in den Tabellen 107 und 108 angegebenen Werte abgelesen.

Tabelle 107.

Spannkraft der Isovaleriansäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
1	50,0	12	76,7	26	89,8	40	98,2
1,5	52,5	13	78,0	27	90,5	41	98,7
2	54,8	14	79,2	28	91,2	42	99,2
2,5	56,9	15	80,4	29	91,8	43	99,6
3	58,9	16	81,5	30	92,4	44	100,1
3,5	60,6	17	82,5	31	93,6	45	100,6
4	62,2	18	83,5	32	94,1	46	101,0
4,5	63,7	19	84,4	33	94,7	47	101,5
5	65,0	20	85,3	34	95,2	48	101,9
6	67,3	21	86,1	35	95,7	49	102,4
7	69,2	22	86,9	36	96,2	50	102,9
8	71,0	23	87,7	37	96,8	51	103,3
9	72,5	24	88,4	38	97,2	52	103,8
10	74,0	25	89,2	39	97,7	53	104,2
11	75,4					54	104,8

Tabelle 108.

Kochpunkte der Isovaleriansäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
50	1,0	56	2,3	62	3,9	68	6,4
51	1,2	57	2,5	63	4,3	69	6,9
52	1,4	58	2,8	64	4,6	70	7,4
53	1,6	59	3,0	65	5,0	71	8,0
54	1,8	60	3,3	66	5,4	72	8,6
55	2,1	61	3,6	67	5,9	73	9,3

Tabelle 108 (Fortsetzung).

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
74	10,0	82	16,5	90	26,2	98	40,6
75	10,7	83	17,5	91	27,8	99	42,7
76	11,4	84	18,5	92	29,3	100	44,8
77	12,2	85	19,6	93	30,9	101	46,9
78	13,0	86	20,8	94	32,7	102	49,1
79	13,8	87	22,1	95	34,6	103	51,3
80	14,7	88	23,4	96	36,5	104	53,5
81	15,5	89	24,8	97	38,5	105	55,8

Um die erstrebte Prüfung des erreichten Genauigkeitgrades zu erleichtern, stellen wir in der folgenden Tabelle 109 die aus den verschiedenen Bestimmungsreihen abgegeleiteten Werte nebst den Differenzen zusammen.

Tabelle 109.

Isovaleriansäure.

	Bestimmungsreihen.			Differenzen.		
Druck.	I.	II.	III.	I—III.	I—II.	II—III.
mm.	°C.	°C.	°C.	°C	°C.	°C.
1,5	52,4	52,4	52,5	+0,1	0,0	+0,1
2,5	56,7	57,0	56,9	+0,2	+0,3	—0,1
3,5	60,3	60,5	60,6	+0,3	+0,2	+0,1
4,5	63,2	63,6	63,7	+0,5	+0,4	+0,1
5	64,6	65,0	65,0	+0,4	+0,4	0,0
6	67,1	67,4	67,3	+0,2	+0,3	—0,1
7	69,3	69,5	69,2	—0,1	+0,2	—0,3
8	71,4	71,4	71,0	—0,4	0,0	—0,4
9	73,3	73,0	72,5	—0,8	—0,3	—0,5
10	75,1	74,6	74,0	—1,1	—0,5	—0,6

Die Tabelle zeigt zur Evidenz die Berechtigung der von uns angewandten Methoden. Trotz eines Mittelwertes von 2,5°C. für einen mm. Druckdifferenz weichen die aus den verschiedenen Beobachtungsreihen erhaltenen Resultate im Mittel nur um 0,3°C. von einander ab, ein gewiss als recht gut zu bezeichnendes Resultat. Das Steigen der Differenzen bei den höhern Drucken ist einmal aus der hier minderwertigen erst angewandten Methode und zweitens aus dem Einfluss der für die Konstruktion von III noch benutzten Beobachtungen mit der Wasserluftpumpe leicht zu erklären. Besonders gut aber zeigt die Tabelle auch wie genau sich unsre graphische Interpolationsmethode den erhaltenen Beobachtungen anschliesst, und darin ist ja gerade, wie wir schon früher[1]) betonten, die Aufgabe jeder Interpolation zu suchen.

Kahlbaum, Ochs und **v. Silany.**

Isocapronsäure.

Die von C. A. F. Kahlbaum bezogene Säure siedete recht konstant zwischen 199,5 und 199,8°C.; als Siedepunkt der besten Fraktion ergab sich bei 740,5 mm. und 27°C. 199,7°C. mit N. Th. 827 gemessen, nach Anbringung aller Korrekturen wurde demnach angewandt eine Isocapronsäure vom Siedepunkt 200,7°C.

Mulck[2]) giebt als korrigirten Siedepunkt 199—199,5°C., Lieben und Rossi[3]) 199,7°C. an. Der Schmelzpunkt wurde gefunden bei —35°C.

Die Temperaturmessungen wurden ausgeführt mit N. Th. 817 bis 100°C. und Th. K. I. über 100°C.

---

[1]) Vergl. pag. 67.

[2]) Mulck, Liebig. Annal. Bd. 180. 1876. pag. 57.

[3]) Lieben & Rossi, Gazzetta Chimica. Bd. 1. 1871. pag. 314.

Bei Anwendung der Wasserluftpumpe tauchten beide Barometer in weite Gefässe und ist als unterer Quecksilberstand von jedem 10,0 mm. abzuziehen.

Die Originalbeobachtungen folgen in den Tabellen 110 und 111.

Tabelle 110.

Isocapronsäure.

(Wasserluftpumpe.)

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{h+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
24	739,5	739,7	97,5	741,4	24	738,5	726,6	11,9
23	736,9	737,0	100,8	741,4	23	738,6	724,1	14,5
23	737,8	737,7	99,9	741,4	23	738,6	724,8	13,8
22	736,1	736,1	99,3	739,3	22	736,7	724,2	13,5
23	737,3	737,3	97,0	738,8	23	736,0	724,4	11,6
25	736,5	736,2	97,0	737,8	25	734,8	723,2	11,6
26,5	732,9	732,8	101,3	737,7	26	734,6	719,6	15,0
27	729,1	728,9	105,4	737,6	26	734,5	715,7	18,8
26	731,1	731,5	102,7	737,4	26	734,3	718,1	16,2
26	728,1	728,2	106,2	737,4	26	734,3	714,9	19,4
25	722,3	722,5	111,0	737,4	25	734,4	709,2	25,2
25	724,7	724,8	109,1	737,4	25	734,4	711,6	22,8
22	729,9	729,8	110,2	743,5	22	740,9	717,1	23,8
22	732,5	732,1	107,9	743,3	22	740,7	719,6	21,1
23	736,3	736,0	104,6	743,8	23	741,0	723,2	17,8
23	734,6	734,5	106,2	744,0	23	741,2	721,7	19,5
24	691,4	691,8	129,6	744,1	24	741,2	678,8	62,4
23	680,9	681,3	133,2	743,9	23	741,1	668,4	72,7
24	692,8	693,0	129,3	744,1	24	741,2	680,1	61,1
25	695,2	695,5	128,6	744,1	25	741,1	682,4	58,7
22	693,8	694,4	129,3	745,3	22	742,7	681,5	61,2
22	721,1	721,5	116,7	745,3	22	742,7	708,6	34,1
25	727,7	727,8	112,4	743,9	25	740,9	714,7	26,2
24	716,2	716,2	118,7	743,5	24	740,6	703,3	37,3
24	696,3	696,2	128,1	743,0	24	740,1	683,3	56,8

Tabelle 110 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{h+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
23	710,3	710,6	121,1	741,4	23	738,5	679,6	40,9
23	688,6	688,8	130,0	741,6	23	738,7	676,0	62,7
23	722,1	722,0	114,3	741,6	23	738,7	709,2	29,5
23	718,4	718,7	116,2	740,9	23	738,0	705,8	32,2
24	738,3	738,5	97,1	739,7	24	736,8	725,4	11,4
24	737,7	737,9	98,1	739,9	24	737,0	724,8	12,2
24	735,2	735,3	101,9	740,4	24	737,5	722,3	15,2
24,5	709,0	709,3	122,4	742,8	24	739,9	696,2	43,7
25	713,0	713,3	120,4	742,7	25	739,7	700,2	39,5
25	710,7	711,0	121,4	742,4	25	739,4	697,9	41,5
25	702,1	702,4	125,2	742,4	25	739,4	689,3	50,1
25	704,6	704,8	123,9	741,6	25	738,6	691,7	46,9
26	706,4	706,6	123,0	741,6	26	738,5	693,4	45,1
25	717,0	716,9	117,5	741,7	25	738,7	703,8	34,9
24,5	732,3	732,7	107,0	742,1	24	739,2	719,5	19,7
24,5	725,9	726,3	111,8	742,2	24	739,3	713,1	26,2
25	721,4	721,9	115,2	742,0	25	739,0	708,6	30,4
25	724,5	725,0	113,2	742,0	25	739,0	711,7	27,3
25,5	699,9	699,9	126,3	741,9	25	738,9	686,8	52,1
25,5	696,6	697,1	127,3	741,7	25	738,7	683,8	54,9

Tabelle 111.

Isocapronsäure.

(Quecksilberluftpumpe.)

T.	B. o.	B. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
15	727,5	2,3	105,6	743,7	10	742,5	723,3	19,2
15	728,0	2,4	105,6	743,7	10	742,5	723,7	18,8
19	737,0	3,2	96,4	743,7	7	742,9	731,4	11,5
16	733,9	2,6	99,2	743,4	6	742,7	729,3	13,4
16	734,0	2,8	99,6	743,4	6	742,7	729,2	13,5

Tabelle 111 (Fortsetzung).

T.	B. o.	B. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
°C.	mm.	mm.	C°	mm.	°C.	mm.	mm.	mm
16	737,0	3,1	95,9	743,6	6	742,9	731,9	11,0
16	738,3	3,2	94,6	743,6	6	742,9	733,1	9,8
18	739,7	3,4	91,9	743,7	7	742,9	734,0	8,9
19	740,0	3,5	91,7	743,7	7	742,9	734,1	8,8
19	740,6	3,6	90,6	743,7	6	743,0	734,8	8,2
19	741,6	3,7	88,5	743,5	7	742,7	735,5	7,2
20	741,2	3,7	89,6	743,4	7	742,6	734,9	7,7
20	742,0	3,8	87,3	743,4	7	742,6	735,7	6,9
20	743,1	3,9	84,9	743,7	7	742,9	737,1	5,8
18	749,1	3,7	83,1	750,0	15	748,2	743,2	5,1
18	749,3	3,8	83,0	750,0	15	748,2	743,2	5,0
19	749,9	3,9	82,6	750,3	15	748,5	743,6	4,9
19	749,6	4,0	83,2	750,1	16	748,2	743,2	5,0
20	750,0	4,0	81,8	750,1	17	748,0	743,4	4,6
20	750,7	4,0	80,6	750,2	17	748,1	744,1	4,0
20	751,9	4,0	78,6	750,4	17	748,4	745,4	3,1
20	752,0	4,0	76,6	750,7	18	748,5	745,4	3,1
21	752,4	4,0	74,6	750,8	18	748,6	745,7	2,9
21	753,0	4,0	74,4	750,9	18	748,7	746,3	2,4
17	743,6	3,8	84,6	745,1	15	743,3	737,6	5,7
18	744,2	4,0	83,7	745,1	15	743,3	737,9	5,4
19	745,0	4,0	81,6	745,0	15	743,2	738,6	4,6
19	746,0	4,0	79,3	745,0	16	743,1	739,6	3,5
20	746,3	4,0	77,0	744,9	17	742,9	739,7	3,2
20	746,9	4,0	75,0	744,9	17	742,9	740,3	2,6
22	747,2	4,0	73,6	744,7	18	742,5	740,4	2,1
21	749,3	4,0	55,3	744,8	18	742,6	742,6	0,0
21	749,1	4,0	58,2	744,8	18	742,6	742,4	0,2

Die in Tabelle 110 und 111 mitgeteilten Beobachtungen geben wir in der folgenden Tabelle 112 vereinigt und nach der Grösse geordnet noch einmal wieder. Aus denselben wurde die Kurve auf Tafel B konstruirt.

Tabelle 112.

Isocapronsäure.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
0	55,3	5,8	84,9	14,5	100,8	30,4	115,2
0,2	58,2	6,9	87,3	15,0	101,3	32,2	116,2
2,1	73,6	7,2	88,5	15,2	101,9	34,1	116,7
2,4	74,4	7,7	89,6	16,2	102,7	34,9	117,5
2,6	75,0	8,2	90,6	17,8	104,6	37,3	118,7
2,9	74,6	8,8	91,7	18,8	105,4	39,5	120,4
3,1	76,6	8,9	91,9	18,8	105,6	40,9	121,1
3,1	78,6	9,8	94,6	19,2	105,6	41,5	121,4
3,2	77,0	11,0	95,9	19,4	106,2	43,7	122,4
3,5	79,3	11,4	97,1	19,5	106,2	45,1	123,0
4,0	80,6	11,5	96,4	19,7	107,0	46,9	123,9
4,6	81,6	11,6	97,0	21,1	107,9	50,1	125,2
4,6	81,8	11,6	97,0	22,8	109,1	52,1	126,3
4,9	82,6	11,9	97,5	23,8	110,2	54,9	127,3
5,0	83,0	12,2	98,1	25,2	111,0	56,8	128,1
5,0	83,2	13,4	99,2	26,2	111,8	58,7	128,6
5,1	83,1	13,5	99,3	26,2	112,4	61,1	129,3
5,4	83,7	13,5	99,6	27,3	113,2	62,4	129,6
5,7	84,6	13,8	99,9	29,5	114,3	62,7	130,0
						72,7	133,2

Aus der nach diesen Werten konstruirten Kurve wurden die unten folgenden Dampfspannkräfte und Kochpunkte der Isocapronsäure abgelesen.

Tabelle 113.
Dampfspannkraft der Isocapronsäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
1	66,5	14	100,1	26	112,0	38	119,6
2	72,0	15	101,4	27	112,7	39	120,1
3	76,3	16	102,6	28	113,4	40	120,6
4	79,9	17	103,7	29	114,2	41	121,1
5	83,0	18	104,7	30	114,9	42	121,6
6	85,5	19	105,8	31	115,5	43	122,1
7	87,9	20	106,8	32	116,1	44	122,6
8	90,0	21	107,7	33	116,7	45	123,1
9	92,0	22	108,6	34	117,3	46	123,5
10	93,9	23	109,5	35	117,9	47	124,0
11	95,6	24	110,4	36	118,4	48	124,5
12	97,2	25	111,2	37	119,0	49	124,9
13	98,8					50	125,3

Tabelle 114.
Kochpunkte der Isocapronsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
55	0	88	7,0	101	14,7	114	29,0
60	0,3	89	7,5	102	15,5	115	30,5
65	0,8	90	8,0	103	16,4	116	32,1
70	1,5	91	8,5	104	17,3	117	33,8
75	2,6	92	9,0	105	18,2	118	35,6
80	4,0	93	9,5	106	19,2	119	37,4
81	4,3	94	10,0	107	20,2	120	39,3
82	4,7	95	10,6	108	21,3	121	41,2
83	5,0	96	11,2	109	22,4	122	43,2
84	5,4	97	11,8	110	23,5	123	45,4
85	5,8	98	12,5	111	24,7	124	47,5
86	6,2	99	13,2	112	26,0	125	49,7
87	6,6	100	13,9	113	27,5	126	51,8

Kahlbaum und Schröter.

Wir haben bisher die normalen Fettsäuren und einige Isosäuren abgehandelt und damit ein reichliches Material zusammengetragen zum Studium der Abhängigkeit des Siedepunkts vom Luftdruck und zugleich der Beziehungen, die sich aus der Differenz der chemischen Zusammensetzung und dem Wechsel dieser Grösse ergeben.

Bevor wir zur Prüfung und Besprechung unseres Materials übergehen wollen wir noch erst die anderen von uns gesammelten Beobachtungen mitteilen, um später nicht unsere Darstellung unterbrechen zu müssen. Es wird sich aus dem folgenden ergeben, weshalb wir gerade die betreffenden Stoffe gewählt haben.

Monochloressigsäure.

Auch die Monochloressigsäure wurde von C. A. F. Kahlbaum bezogen. Sie kochte nach N. Th. 1396 unter dem Druck von 739,0 mm. und 17°C. bei 188,2°C. Es wurde demnach eine Monochloressigsäure vom korrigirten Siedepunkt 188,9°C. angewendet. Der Schmelzpunkt wurde bei 61,9°C. gefunden.

Nach Angaben von R. Hoffmann ist der Siedepunkt korrigirt 185,1 – 187,6°C., der Schmelzpunkt 62°C.[1]). B. Tollens fand den Siedepunkt korrigirt bei 185,5—187,5, den Schmelzpunkt bei 62,5 °C.[2]).

Die Temperaturmessungen wurden bis 80°C. mit N. Th. 817, für die Temperaturen über 80°C. mit Th. K. I. ausgeführt. Bei der Monochloressigsäure und ihren später zu besprechenden Gemischen mit Normal-Valeriansäure wurde der Apparat wie ihn Tafel 7 giebt, und der sonst nur für die Untersuchungen mit der Wasserluftpumpe

---

[1]) R. Hoffmann, Liebig. Annal. Bd. 102. 1857. pag. 6.

[2]) B. Tollens, Deutsche chem. Gesellsch. Ber. Bd. 17. 1884. pag. 664.

verwendet wurde, unter Zuhülfenahme der Quecksilberluftpumpe auch für tiefere Drucke benutzt. Die Bedeutung der Kolonnen in der folgenden Tabelle bleibt die gleiche, und ist für die ersten 40 Beobachtungen von Bv. 11,5 mm. abzuziehen, für die letzten 9 dagegen 12 mm., für Bh. in allen Fällen 8 mm.

Tabelle 115.

Monochloressigsäure.

(Wasser- und Quecksilberluftpumpe).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{h+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
29	737,2	733,7	88,0	736,8	24	733,9	722,1	11,8
29	736,3	732,8	88,8	736,6	24	733,7	721,2	12,5
29	736,0	732,2	89,4	736,6	24	733,7	720,7	13,0
29	734,5	731,0	90,5	736,3	24	733,4	719,4	14,0
29	733,7	730,0	91,4	736,1	24	733,2	718,6	14,6
28	732,9	729,3	92,1	735,9	24	733,0	717,8	15,2
28	731,4	727,9	93,2	735,7	25	732,7	716,4	16,3
28	730,6	727,0	94,1	735,6	25	732,6	715,5	17,1
28	730,0	726,5	94,5	735,6	25	732,6	715,0	17,6
28	729,4	726,0	95,2	735,6	24	732,7	714,5	18,2
27	728,8	725,2	96,0	735,7	24	732,8	713,8	19,0
23	724,4	720,9	97,5	733,2	22	730,6	710,1	20,5
24	723,0	719,5	98,8	733,3	22	730,7	708,5	22,2
24	721,9	718,4	99,6	733,2	22	730,6	707,4	23,2
24	719,9	716,5	101,3	733,3	22	730,7	705,6	25,1
24	719,0	715,5	102,1	733,5	22	730,9	704,6	26,3
24	718,0	714,6	102,8	733,7	22	731,1	703,7	27,4
24	717,0	713,5	103,7	733,8	22	731,2	702,6	28,6
25	715,8	712,2	104,4	734,1	23	731,4	701,1	30,3
25	714,0	710,5	105,9	734,3	23	731,6	699,5	32,1
25	713,4	709,8	106,7	734,8	23	732,1	698,8	33,3
25	712,0	708,5	107,5	734,7	23	732,0	697,5	34,5
25	711,0	707,5	108,3	735,1	22	732,5	696,5	36,0
25	709,7	706,1	109,0	735,1	22	732,5	695,1	37,4

Tabelle 115 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
25	708,0	704,5	109,6	734,4	22	731,8	693,5	38,3
24	706,3	702,9	110,4	734,7	23	732,0	692,0	40,0
24	705,1	701,7	111,0	734,7	22	732,1	690,8	41,3
24	702,8	699,2	112,2	734,5	22	731,9	688,3	43,6
23	701,1	697,4	113,6	735,3	20	732,9	686,8	46,1
23	699,5	695,9	114,2	735,3	20	732,9	685,2	47,7
23	698,0	694,2	114,8	735,4	20	733,0	683,6	49,4
23	695,4	691,8	115,7	735,4	21	732,9	681,1	51,8
23	693,5	689,9	116,4	735,3	21	732,8	679,2	53,6
23	691,6	687,9	117,2	735,3	21	732,8	677,3	55,5
23	690,0	686,2	117,8	735,3	21	732,8	675,6	57,2
23	687,7	683,9	118,6	735,3	21	732,8	673,3	59,5
23	685,4	681,7	119,4	735,3	21	732,8	671,1	61,7
23	684,0	680,3	119,8	734,9	21	732,4	669,7	62,7
23	733,5	729,9	88,8	734,2	22	731,6	719,0	12,6
23	731,6	727,9	90,2	734,2	22	731,6	717,1	13,5
19	748,1	744,0	62,4	738,8	17	736,8	733,6	3,2
19	747,7	743,5	64,2	738,8	17	736,8	733,2	3,6
19	746,2	742,0	70,0	738,8	18	736,7	731,7	5,0
19	745,5	741,1	74,0	738,8	18	736,7	730,9	5,8
19	744,0	739,7	79,0	738,8	17	736,8	729,4	7,4
19	742,9	738,4	82,5	738,9	17	736,9	728,2	8,7
19	741,3	737,1	85,3	739,0	18	736,9	726,8	10,1
19	740,4	736,1	87,0	739,1	18	737,0	725,8	11,2
19	737,1	732,9	91,0	739,1	18	737,0	722,6	14,4

Wir lassen in der umstehenden Tabelle zunächst noch einmal die Beobachtungen ohne irgend welche Korrektur nach den Drucken geordnet folgen.

Tabelle 116.

Monochloressigsäure.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
3,2	62,4	15,2	92,1	36,0	108,3
3,6	64,2	16,3	93,2	37,4	109,0
5,0	70,0	17,1	94,1	38,3	109,6
5,8	74,0	17,6	94,5	40,0	110,4
7,4	79,0	18,2	95,2	41,3	111,0
8,7	82,5	19,0	96,0	43,6	112,2
10,1	85,3	20,5	97,5	46,1	113,6
11,2	87,0	22,2	98,8	47,7	114,2
11,8	88,0	23,2	99,6	49,4	114,8
12,5	88,8	25,1	101,3	51,8	115,7
12,6	88,8	26,3	102,1	53,6	116,4
13,0	89,4	27,4	102,8	55,5	117,2
13,5	90,2	28,6	103,7	57,2	117,8
14,0	90,5	30,3	104,4	59,5	118,6
14,4	91,0	32,1	105,9	61,7	119,4
14,6	91,4	33,3	106,7	62,7	119,8
		34,5	107,5		

Aus den oben angeführten Werten wurde die Kurve auf Tafel C konstruirt und die in den beiden folgenden Tabellen mitgeteilten Zahlen für die Dampfspannkraft und die Kochpunkte der Monochloressigsäure abgelesen.

Die Geringfügigkeit und die Schwierigkeit richtiger Einführung, die durch Anwendung zweier Thermometer bedingt war, liess bei der Monochloressigsäure und ihren noch später mitzuteilenden Gemischen von einer Temperaturkorrektion absehen.

Tabelle 117.

Dampfspannkraft der Monochloressigsäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
3,5	63,2	15	91,8	31	105,3	47	113,8
4,0	66,8	16	92,9	32	105,9	48	114,2
4,5	69,3	17	94,0	33	106,5	49	114,6
5,0	71,4	18	95,0	34	107,1	50	115,0
5,5	73,2	19	96,0	35	107,7	51	115,4
6,0	74,9	20	96,9	36	108,2	52	115,8
6,5	76,5	21	97,8	37	108,8	53	116,2
7,0	77,9	22	98,6	38	109,4	54	116,6
7,5	79,3	23	99,5	39	109,9	55	117,0
8	80,5	24	100,3	40	110,4	56	117,3
9	82,8	25	101,0	41	110,9	57	117,7
10	84,7	26	101,8	42	111,4	58	118,1
11	86,5	27	102,5	43	111,9	59	118,4
12	88,0	28	103,3	44	112,4	60	118,8
13	89,4	29	104,0	45	112,8	61	119,1
14	90,7	30	104,6	46	113,3	62	119,5

Tabelle 118.

Kochpunkte der Monochloressigsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
65	3,8	71	4,9	77	6,6	83	9,1
66	3,9	72	5,1	78	7,0	84	9,6
67	4,0	73	5,4	79	7,4	85	10,1
68	4,2	74	5,7	80	7,8	86	10,7
69	4,4	75	6,0	81	8,2	87	11,3
70	4,7	76	6,3	82	8,6	88	12,0

Tabelle 118 (Fortsetzung).

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
89	12,7	96	19,0	103	27,7	110	39,2
90	13,5	97	20,1	104	29,1	111	41,1
91	14,3	98	21,2	105	30,7	112	43,1
92	15,1	99	22,4	106	32,2	113	45,3
93	16,0	100	23,6	107	33,0	114	47,5
94	17,0	101	25,0	108	35,5	115	50,0
95	18,0	102	26,3	109	37,3		

Kahlbaum und **Schröter.**

Lösungen und Gemische.

3. Lösungen von Kochsalz in Wasser.

Wir haben mit der Monochloressigsäure den letzten der einheitlichen Stoffe, an dem wir Beobachtungen angestellt haben, abgehandelt und wenden uns nunmehr der Besprechung von Lösungen und Gemengen zu. Nur nebensächlich, da solche nicht direkt in das von uns zu bearbeitende Gebiet hineinpassen, haben wir Beobachtungen an Lösungen von Kochsalz in Wasser gemacht, mehr um zu konstatiren, dass die von uns angewandte Methode auch für solche Untersuchungen geeignet ist, als um endgültige Bestimmungen zu gewinnen. Wir sehen deshalb auch davon ab, auf die Einzelheiten dieses Teiles unserer Untersuchungen näher einzutreten und begnügen uns damit, die Resultate im Groben mitzuteilen. Der angewandte Apparat war der gleiche, wie wir ihn früher bei den homogenen Flüssigkeiten beschrieben haben.

Untersuchungen über die Dampfspannkraft von Kochsalzlösungen verschiedener Koncentration mittelst der statischen Methode sind neben den bekannteren älteren Untersuchungen in neuerer Zeit von Emden[1]) ausgeführt worden. Da es sich wie gesagt für uns wesentlich darum handelte, die Brauchbarkeit der von uns angewandten Methode zu prüfen, so wählten wir zwei Koncentrationen, von denen die eine innerhalb der von Emden gewählten Grenzen fiel, während die andere dieselbe überschritt.

---

[1]) Emden, Ueber die Dampfspannung von Salzlösungen, Wiedemann Annal. Bd. 31, 1887, pag. 145.

Wir bringen in der folgenden Tabelle 119 die von uns gewonnenen Resultate gleichzeitig mit den von Herrn Emden erhaltenen. Von uns rühren die Bestimmungen für 17,4 % und 35,4 %tige Lösungen her, wogegen Herr Emden die für 14,7 %, 20,1 % und 30,1 % bestimmte.

Tabelle 119.

Dampfspannkraft von Kochsalzlösungen nach mm. geordnet.

Druck	35,4 %	30,1 %	20,1 %	17,4 %	14,7 %
mm.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.
15	22,80	21,40	20,12	19,60	19,09
20	27,46	26,10	24,57	24,15	23,70
25	30,90	29,93	28,24	27,78	27,58
30	34,02	33,19	31,43	30,85	30,74
35	36,92	35,90		33,63	33,49
40	39,60			36,27	35,99

Den Quotienten aus der Tension des Wasserdampfes in die der Salzlösung nannte Herr Emden λ. Berechnen wir λ aus unseren Beobachtungen, so ergiebt sich für die obigen Koncentrationsgrade folgendes:

Tabelle 120.

λ

	35,4 %	30,1 %	20,1 %	17,4 %	14,7 %
Berechnet . .	0,740	0,792	0,868	0,887	0,906
Gefunden . .	0,744			0,891	
Differenz . .	+0,004			+0,004	

Wir haben in der ersten Reihe λ angegeben, wie wir dasselbe aus den Beobachtungen des Herrn Emden durch Inter- resp. Extrapolation gewinnen konnten und

in der zweiten, als gefunden, dasjenige λ angegeben, wie es sich aus unseren Beobachtungen ableiten liess. Die Differenz tritt, wie man sieht, erst mit vier Einheiten in der dritten Decimale auf, als weitere Bestätigung der auch aus Tabelle 119 ersichtlichen vorzüglichen Uebereinstimmung unserer dynamisch, mit den von Hrn. Emden statisch beobachteten Werte, womit ein weiterer Beweis für die berechtigte Anwendung unserer Methode erbracht ist.

Durch unsere Bestimmungen scheint uns auch die Frage nach der Konstanz von λ im Sinne des Hrn. Emden bestätigt zu sein.

Kahlbaum, Schröter und **Puff.**

Wir wenden uns nunmehr der Betrachtung von Säuregemischen zu und zwar zunächst solchen von Wasser mit Säuren, die, nach dem was wir oben[1]) gesagt haben, zur Erklärung der Differenzen der Landolt'schen Zahlen mit denen der anderen Beobachter, für uns von ganz besonderem Interesse sein müssen. Später bringen wir Gemenge mehrerer Säuren, über die, soviel wir wissen, Beobachtungen überhaupt noch nicht vorliegen.

4. Gemische von Ameisensäure mit Wasser.

Die niederen Temperaturen bei verhältnissmässig hohen Drucken gestatteten in allen Fällen nur das Anwenden einer Wasserluftpumpe.

Ameisensäure 89,53 %, **Wasser** 10,47 %.

Siedetemperatur des Gemenges bei 740,0 mm. und 19 °C. nach Th. 2080 = 105,3 °C. dem entspricht 106,5 °C. bei 760 mm. und 0 °C.

---

[1]) Vergl. pag. 19.

Die Messungen wurden in dem gleichen Apparat (Tafel 7) wie bei den Säuren selbst ausgeführt, und ist auch die Bedeutung der Kolonnen in den folgenden Tabellen die gleiche. Von Bh. ist 8,9 mm. abzuziehen. Die Temperaturmessungen wurden mit Th. 2076 ausgeführt.

Tabelle 121.

Ameisensäure und Wasser.

10,47 % H_2O, 89,53 % CH_2O_2.

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
11	958,8	237,3	730,0	8,2	732,3	12	730,9	719,6	11,3
11	957,3	238,3	728,0	11,1	732,3	12	730,9	717,6	13,3
11	957,0	238,7	727,3	12,1	732,3	12	730,9	716,9	14,0
11	956,4	239,2	726,1	13,0	731,9	12	730,5	715,8	14,7
11	956,0	239,8	725,3	13,9	731,9	12	730,5	714,9	15,6
11	955,2	240,7	723,8	16,0	732,5	12	731,1	713,3	17,8
10	934,0	218,9	724,1	16,5	733,7	14	732,0	713,9	18,1
10	933,0	219,8	722,2	18,2	733,7	14	732,0	712,0	20,0
10	932,0	220,5	720,9	19,4	733,6	13	732,1	710,7	21,4
10	931,8	221,0	719,8	20,3	733,6	13	732,1	709,6	22,5
10	930,9	221,9	718,0	21,6	733,4	13	731,9	707,8	24,1
10	930,2	222,6	716,6	22,5	733,2	13	731,7	706,4	26,5
10	929,5	223,3	715,2	23,4	733,0	13	731,5	705,0	25,3
10	929,0	224,1	714,0	24,4	733,0	13	731,5	703,8	27,7
10	928,3	224,9	712,8	25,3	733,0	13	731,5	702,4	29,1
10	927,9	225,3	711,9	26,0	733,2	13	731,7	701,6	30,1
10	927,7	225,8	711,1	26,6	733,2	13	731,7	700,8	30,9
10	926,8	227,0	709,0	27,8	733,4	13	731,9	698,7	33,2
10	925,2	228,2	706,7	29,4	733,5	13	732,0	696,2	35,8
6	924,7	227,9	706,1	29,4	734,0	14	732,3	696,3	36,0
6	923,9	228,9	704,5	30,5	734,3	14	732,6	694,6	38,0
6	923,0	229,8	702,9	31,6	734,5	14	732,8	692,9	39,9
4	925,8	226,7	708,2	29,8	736,7	11	735,4	698,7	36,7

Tabelle 121 (Fortsetzung).

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
4	927,0	225,0	711,1	28,1	736,8	11	735,5	701,6	33,9
4	924,6	227,8	706,2	30,9	736,8	11	735,5	696,5	39,0
4	923,9	228,5	704,9	31,7	736,8	11	735,5	695,2	40,3
4	923,0	229,5	703,0	32,5	736,8	10	735,6	693,3	42,3
3	922,0	230,1	701,6	33,4	736,8	10	735,6	691,9	43,7
3	921,2	231,1	699,9	34,2	736,8	10	735,6	690,1	45,5
3	920,6	231,9	698,3	34,8	736,8	10	735,6	688,6	47,0
3	918,8	241,0	686,6	35,8	727,3	6	726,6	677,3	49,3
3	917,6	242,1	684,3	36,7	727,3	6	726,6	675,1	51,5
3	935,0	216,7	727,1	4,5	727,3	6	726,6	717,9	8,7

Die in der vorstehenden Tabelle mitgeteilten Beobachtungen folgen nachstehend noch einmal nach den Drucken geordnet.

Tabelle 122.

Ameisensäure 89,53 %, **Wasser** 10,47 %.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
8,7	4,5	24,1	21,6	36,7	29,8
11,3	8,2	25,3	22,5	38,0	30,5
13,3	11,1	26,5	23,4	39,0	30,9
14,0	12,1	27,7	24,4	39,9	31,6
14,7	13,0	29,1	25,1	40,3	31,7
15,6	13,9	30,1	26,0	42,3	32,5
17,8	16,0	30,9	26,6	43,7	33,4
18,1	16,5	33,2	27,8	45,5	34,2
20,0	18,2	33,9	28,1	47,0	34,8
21,4	19,4	35,8	29,4	49,3	35,8
22,5	20,3	36,0	29,4	51,5	36,7

Aus diesen Werten wurde die auf Tafel B. mitgeteilte Kurve konstruirt und daraus die folgenden Spannkräfte und Kochpunkte nach Einführung der Thermometerkorrektur abgelesen.

Tabelle 123.

Dampfspannkraft eines Gemenges von 89,53 % Ameisensäure und 10,47 % Wasser nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
9	4,7	24	21,5	39	30,9
10	6,4	25	22,3	40	31,4
11	8,0	26	23,1	41	31,9
12	9,4	27	23,8	42	32,4
13	10,7	28	24,5	43	32,9
14	12,0	29	25,2	44	33,4
15	13,1	30	25,8	45	33,9
16	14,2	31	26,5	46	34,3
17	15,3	32	27,1	47	34,8
18	16,3	33	27,7	48	35,2
19	17,3	34	28,2	49	35,7
20	18,2	35	28,9	50	36,1
21	19,0	36	29,3	51	36,6
22	19,9	37	29,9	52	37,0
23	20,7	38	30,4	53	37,4

Tabelle 124.

Kochpunkte eines Gemenges von 89,53 % Ameisensäure und 10,47 % Wasser nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C	mm.
5	9,1	14	15,7	23	25,8	32	41,1
6	9,7	15	16,7	24	27,2	33	43,1
7	10,3	16	17,7	25	28,6	34	45,2
8	11,0	17	18,7	26	30,1	35	47,4
9	11,6	18	19,8	27	31,8	36	49,7
10	12,4	19	20,9	28	33,5	37	52,0
11	13,1	20	22,1	29	35,3	38	54,3
12	13,9	21	23,3	30	37,2	39	56,7
13	14,8	22	24,5	31	39,1	40	59,1

Ameisensäure 70,49 %, **Wasser** 29,51 %.

Siedetemperatur des Gemenges bei 740,0 mm. und 19 °C. nach Th. 2080 = 106,4 °C. dem entspricht 107,6 °C. bei 760 mm. und 0 °C.

Von Bh. ist 8,8 mm. abzuziehen. Die Temperaturmessungen wurden mit Th. 2076 ausgeführt.

Tabelle 125.

Ameisensäure und Wasser.

29,51 % H_2O, 70,49 % CH_2O_2.

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm	mm.	°C.
+2	901,0	183,1	726,4	13,5	728,9	13	727,4	717,5	9,9
3	901,0	183,0	726,8	13,6	729,0	12	727,6	717,6	10,0
3	900,0	184,6	724,5	17,5	729,3	13	727,8	715,1	12,7
6	970,8	236,3	743,2	13,5	744,8	10	743,6	733,7	9,9
7	970,9	236,5	743,2	14,1	745,2	12	743,8	733,5	10,3

Tabelle 125 (Fortsetzung).

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	°C.
6	968,1	238,9	738,1	21,3	745,9	13	744,3	728,4	15,9
6	970,0	236,8	742,0	17,7	746,3	13	744,7	732,4	12,3
—4	900,1	182,9	726,1	19,0	733,1	13	731,6	717,7	13,9
3	900,5	182,5	726,8	16,2	733,3	14	731,6	718,4	13,2
2	901,9	181,7	728,9	15,2	733,0	13	731,5	720,5	11,0
1	893,7	190,1	712,6	31,5	733,9	13	732,4	703,8	28,6
1	907,6	175,7	740,2	14,9	743,0	4	742,5	731,9	10,6
1	907,2	176,0	739,4	15,8	742,9	4	742,4	731,0	11,4
1	906,2	177,3	737,5	18,0	742,7	5	742,1	728,9	13,2
0	905,1	178,5	735,2	21,0	742,8	7	742,0	726,5	15,5
+1	900,4	183,5	725,4	29,6	743,4	9	742,3	716,7	25,6
1	899,5	184,4	723,6	30,6	743,4	8	742,4	714,9	27,5
1	898,8	185,1	722,4	31,7	743,5	9	742,4	713,6	28,8
1	892,0	192,3	708,3	39,1	743,8	10	742,6	699,5	43,1
2	885,9	198,5	696,3	43,8	744,2	12	742,8	687,2	55,6
2	885,0	199,2	694,5	44,6	743,7	8	742,7	685,6	57,1
2	884,1	200,1	692,7	45,2	743,7	7	742,9	683,8	59,1
2	883,4	201,0	691,2	45,6	743,7	7	742,9	682,2	60,7
0	897,5	186,5	719,8	28,6	736,5	11	735,2	711,0	24,2
0	896,9	187,0	718,7	29,4	736,7	11	735,4	709,9	25,5
+1	896,4	187,8	717,6	30,3	736,8	11	735,5	708,6	26,9
1	895,9	188,2	717,6	31,0	736,8	11	735,5	707,6	27,9
1	894,8	189,2	714,4	32,4	736,9	11	735,6	705,5	30,1
1	893,9	190,2	712,5	33,4	736,9	11	735,6	703,6	32,0
0	893,0	191,0	710,7	34,5	737,2	11	735,9	702,0	33,9
—2	897,1	186,1	719,8	31,1	739,9	3	739,5	711,3	28,2
2	896,6	186,7	718,8	31,9	739,8	3	739,4	710,2	29,2
2	890,6	193,3	706,4	38,5	740,0	4	739,5	697,6	41,9
+1	899,9	184,0	724,6	27,3	738,8	13	737,3	715,8	21,5
1	877,6	206,9	679,8	47,2	737,7	12	736,3	670,7	65,6
1	882,5	201,8	689,4	44,2	738,1	12	736,7	680,6	56,1
1	902,1	182,3	728,5	22,7	738,1	12	736,7	719,7	17,0
1	901,5	182,9	727,4	24,0	738,2	12	736,8	718,5	18,3
2	900,8	183,6	726,0	25,2	738,2	12	736,8	717,0	19,8
2	900,0	184,4	724,5	26,6	738,3	13	736,8	715,4	21,4

In der folgenden Tabelle lassen wir die Beobachtungen noch einmal nach den Drucken geordnet folgen wie dieselben zur Konstruktion der Kurve auf Tafel B verwandt worden sind.

Tabelle 126.

Ameisensäure 70,49 %, **Wasser** 29,51 %.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
9,9	13,5	13,2	18,2	25,5	29,4	32,0	33,4
9,9	13,5	13,9	19,0	25,6	29,6	33,9	34,5
10,0	13,6	15,5	21,0	26,9	30,3	41,9	38,5
10,3	14,1	15,9	21,3	27,5	30,6	43,1	39,1
10,6	14,9	17,0	22,7	27,9	31,0	55,6	43,8
11,0	15,2	18,3	24,0	28,2	31,1	56,1	44,2
11,4	15,8	19,8	25,2	28,6	31,5	57,1	44,6
12,3	17,1	21,4	26,6	28,8	31,7	59,1	45,2
12,7	17,5	21,5	26,7	29,2	31,9	60,7	45,6
13,2	18,0	24,2	28,6	30,1	32,4	65,6	47,2

Nach Einführung der Thermometerkorrektur wurden aus der Kurve die folgenden Werte abgelesen.

Tabelle 127.

Dampfspannkraft eines Gemenges von 70,49 % Ameisensäure und 29,51 % Wasser nach mm. **geordnet.**

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
10	13,4	15	20,3	20	25,2	25	29,1
11	15,2	16	21,4	21	26,1	26	29,8
12	16,6	17	22,5	22	26,9	27	30,4
13	18,0	18	23,4	23	27,7	28	31,1
14	19,2	19	24,3	24	28,4	29	31,7

Tabelle 127 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
30	32,3	38	36,6	46	40,3	54	43,3
31	32,9	39	37,1	47	40,7	55	43,7
32	33,5	40	37,6	48	41,1	56	44,1
33	34,1	41	38,1	49	41,5	57	44,4
34	34,6	42	38,5	50	41,8	58	44,7
35	35,1	43	39,0	51	42,2	59	45,1
36	35,6	44	39,4	52	42,6	60	45,4
37	36,1	45	39,9	53	42,9	61	45,7

Tabelle 128.

Kochpunkte eines Gemenges von 70,49 % **Ameisensäure und** 29,51 % **Wasser nach** °C. **geordnet.**

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
13	9,6	21	15,5	29	24,8	37	38,7
14	10,2	22	16,4	30	26,3	38	40,8
15	10,8	23	17,5	31	27,9	39	43,0
16	11,5	24	18,5	32	29,5	40	45,3
17	12,2	25	19,7	33	31,1	41	47,9
18	13,0	26	20,8	34	33,9	42	50,5
19	13,8	27	22,1	35	34,8	43	53,2
20	14,6	28	23,4	36	36,7	44	56,0

Ameisensäure 49,36 %, **Wasser** 50,64 %.

Siedetemperatur des Gemenges bei 740,0 mm. und 19° C. nach Th. 2080 = 103,8° C. dem entspricht 105,0° C. bei 760 mm. und 0° C.

Von Bh. ist 9,8 abzuziehen.

Die Temperaturmessungen wurden ebenfalls mit Th. 2076 ausgeführt.

Tabelle 130.

Ameisensäure und Wasser.

50,64 % H_2O, 49,36 %, CH_2O_2.

T.	Bv. o.	Bv. u.	B. h.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
5	911,1	174,9	745,3	14,4	748,0	13	746,4	735,7	10,7
5	911,0	174,9	745,4	14,4	748,0	13	746,4	735,7	10,7
6	911,3	174,8	745,6	13,8	747,7	13	746,1	735,8	10,3
6	910,9	175,0	744,6	15,0	747,7	13	746,1	735,0	11,1
8	909,3	176,8	741,5	15,6	744,5	12	743,1	731,5	11,6
4	909,7	176,0	742,5	14,2	745,0	11	743,7	733,2	10,5
6	902,3	183,6	727,6	14,0	729,3	9	728,3	718,0	10,3
5	901,4	185,0	725,4	16,5	729,1	10	727,9	715,8	12,1
5	900,9	185,5	724,3	17,7	729,1	10	727,9	714,8	13,1
5	900,3	186,0	723,3	19,1	729,0	10	727,8	713,7	14,1
4	898,2	187,2	720,1	13,7	722,1	10	720,9	710,6	10,3
7	896,4	190,1	715,2	23,2	724,8	12	723,4	705,4	18,0
3	883,1	202,7	689,3	38,4	724,2	12	722,8	680,0	42,8
8	895,8	190,9	714,0	24,5	724,7	12	723,3	704,0	19,3
8	895,1	191,7	712,4	25,5	724,6	12	723,2	702,4	20,8
8	894,2	192,7	710,7	27,0	724,4	12	723,0	700,6	22,4
8	893,3	193,6	708,9	28,1	724,3	13	722,8	698,8	24,0
5	892,8	193,7	708,3	24,0	719,2	13	717,7	698,6	19,1
5	890,7	195,6	704,4	28,6	720,9	13	719,4	694,7	24,7
4	890,6	195,7	704,1	29,2	721,5	13	720,0	694,5	25,5
4	890,2	196,0	703,4	30,9	723,4	12	722,0	693,8	28,2
3	888,8	197,0	700,8	32,3	722,5	5	721,9	691,4	30,5
3	888,0	197,8	699,4	33,3	722,6	5	722,0	689,9	32,1
3	887,0	198,8	697,3	34,5	723,2	7	722,4	687,9	34,5
3	886,2	199,4	695,9	35,4	723,7	8	722,8	686,5	36,3
3	885,9	199,8	695,0	35,9	723,9	9	722,8	685,7	37,1
3	884,0	201,8	691,1	37,8	724,3	9	723,2	681,8	41,4
3	881,9	204,0	686,5	39,5	724,2	12	722,8	677,4	45,4
4	881,2	204,9	685,3	39,6	722,8	10	721,6	675,8	45,8
4	880,4	205,8	683,4	40,2	722,8	10	721,6	674,1	47,5
4	879,1	207,0	680,8	41,3	722,6	10	721,4	671,5	49,9

Tabelle 130 (Fortsetzung).

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
4	896,6	189,2	716,4	19,2	722,2	10	721,0	706,9	14,1
4	896,0	190,0	714,9	20,8	722,3	10	721,1	705,5	15,6
4	895,4	190,7	713,8	22,0	722,3	10	721,1	704,3	16,8
4	894,8	191,4	712,3	23,3	722,3	10	721,1	702,9	18,2

Die in der vorstehenden Tabelle mitgeteilten Beobachtungen folgen nachstehend noch einmal nach den Drucken geordnet.

Tabelle 131.

Ameisensäure 49,36 %, **Wasser** 50,64 %.

Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
10,3	13,7	13,1	17,7	20,8	25,5	36,3	35,4
10,3	13,8	14,1	19,1	22,4	27,4	37,1	35,9
10,3	14,0	14,1	19,2	24,0	28,1	41,4	37,8
10,5	14,2	15,6	20,8	24,7	28,6	42,8	38,4
10,7	14,4	16,8	22,0	25,5	29,2	45,4	39,5
10,7	14,4	18,0	23,2	28,2	30,9	45,8	39,6
11,1	15,0	18,2	23,3	30,5	32,3	47,5	40,2
11,6	15,6	19,1	24,0	32,1	33,3	49,9	41,3
12,1	16,5	19,3	24,5	34,5	34,5		

Aus diesen Werten wurde die auf Tafel B mitgeteilte Kurve konstruirt und nach Anbringung der Thermometerkorrektur als Dampfspannkraft und als Kochpunkte des Gemenges die folgenden Werte abgelesen.

Tabelle 132.

Dampfspannkraft eines Gemenges von 49,36% Ameisensäure und 50,64% Wasser nach mm. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C
10	13,1	20	25,0	30	32,0	40	37,2
11	14,7	21	25,8	31	32,6	41	37,6
12	16,2	22	26,6	32	33,2	42	38,0
13	17,5	23	27,4	33	33,7	43	38,5
14	18,8	24	28,1	34	34,2	44	38,9
15	20,0	25	28,8	35	34,7	45	39,3
16	21,1	26	29,4	36	35,2	46	39,7
17	22,1	27	30,2	37	35,7	47	40,1
18	23,1	28	30,8	38	36,2	48	40,5
19	24,1	29	31,4	39	36,7	49	40,9
						50	41,3

Tabelle 133.

Kochpunkte eines Gemenges von 49,36% Ameisensäure und 50,64% Wasser nach °C. geordnet.

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
°C.	mm.	°C.	mm.	C.	mm.
13	9,9	23	17,8	32	30,0
14	10,5	24	18,9	33	31,8
15	11,1	25	20,0	34	33,6
16	11,8	26	21,2	35	35,5
17	12,5	27	22,5	36	37,5
18	13,3	28	23,9	37	39,6
19	14,1	29	25,3	38	41,9
20	14,9	30	26,8	39	44,2
21	15,8	31	28,3	40	46,6
22	16,8			41	49,1

5. Gemische von Essigsäure mit Wasser.

Auch bei diesen Messungen verbot sich die Anwendung der Quecksilberluftpumpe, ausgeführt wurden dieselben im gleichen Apparat wie die vorhergehenden.

Essigsäure 75,00 %, **Wasser** 25,00 %.

Siedepunkt des Gemenges bei 740,5 mm. und 18 °C. nach Th. 2080 = 103,6 °C., dem entspricht 104,8 °C. bei 760 mm. und 0 °C.

Die Temperaturen wurden mit N. Th. 1386 gemessen.

Bh. tauchte bei 740 mm. bis 10,5 mm. in das Quecksilber, jedem mm. Druckänderung entsprach eine Niveauänderung von 0,015 mm. im Quecksilbergefäss, dieser Aenderung ist hier wie bei den folgenden Beobachtungen über Essigsäure-Wassergemische natürlich Rechnung getragen.

Tabelle 134.

Wasser und Essigsäure.

25,00 % H_2O, 75,00 % $C_2H_4O_2$.

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	°C.
12	936,3	206,6	740,0	16,3	742,3	18,0	740,1	728,1	12,0
13	935,0	207,6	737,9	18,6	741,9	18	739,7	725,8	13,9
12,5	926,5	216,6	720,9	32,3	742,5	21,5	739,9	708,4	31,5
12	927,7	215,3	723,4	30,7	742,6	21,5	740,0	711,1	28,9
12	920,1	223,1	708,0	38,4	742,8	21,0	740,3	695,7	44,6
12	918,1	225,0	704,5	39,8	742,5	19	740,2	692,0	48,2
12	930,8	211,9	729,4	27,1	743,0	21	740,5	717,4	23,1
11	932,4	210,1	732,7	25,0	743,6	18	741,4	720,8	20,6
11	938,7	208,7	735,5	22,6	743,7	18	741,5	723,6	17,9
11	934,1	208,1	736,4	21,6	743,7	19	741,4	724,5	16,9
11	935,0	207,5	737,9	19,9	743,5	19	741,2	726,1	15,1
12	935,6	207,0	739,0	18,6	743,4	20	741,0	727,1	13,9

Tabelle 134 (Fortsetzung).

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{h+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	°C.
14	936,5	206,5	740,6	16,0	742,3	18	740,1	728,2	11,9
9	936,1	206,0	740,5	16,1	742,3	14	740,6	728,9	11,7
9,5	935,6	206,5	739,6	17,2	742,1	14	740,4	727,9	12,5
11	929,0	213,5	726,0	28,9	742,1	16	740,2	714,1	26,1
12	930,9	211,7	730,0	26,2	741,9	17	739,9	717,8	22,1
13	932,5	210,5	732,4	24,2	741,9	18	739,7	720,3	19,4
15,5	922,3	221,3	712,3	36,5	741,6	18	739,3	699,4	39,9
15	918,4	225,4	704,2	39,9	741,7	18	739,4	691,4	48,0
15	925,9	217,4	719,2	33,0	741,8	19	739,5	706,7	32,8
15	923,7	219,9	714,5	35,4	741,8	18,5	739,6	702,0	37,6
15	920,9	222,7	709,3	37,8	741,8	18	739,6	696,6	43,0
14	924,6	218,8	716,9	34,5	742,1	17	740,1	704,3	35,8
11,5	928,8	213,7	725,9	29,8	742,8	15	741,0	713,8	27,2
13,5	930,4	212,8	728,1	28,1	742,7	18	740,5	715,9	24,6
17	934,5	209,0	736,0	20,8	742,7	20	739,3	723,4	15,9
17	918,9	225,3	705,0	39,5	741,3	19	739,0	691,6	47,1
16,5	927,0	216,8	721,2	31,7	741,3	20	738,9	708,3	30,6
16	935,7	207,8	738,2	17,8	741,1	19	738,8	725,8	13,0

Nach Drucken geordnet ergiebt sich aus den mitgeteilten Beobachtungen die folgende

Tabelle 135.

Essigsäure 75,00 %, **Wasser** 25,00 %.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
11,7	16,1	15,9	20,8	24,6	28,1	35,8	34,5
11,9	16,0	16,9	21,6	26,1	28,9	37,6	35,4
12,0	16,3	17,9	22,6	27,2	29,8	39,9	36,5
12,5	17,2	19,4	24,2	28,9	30,7	43,0	37,8
13,0	17,8	20,6	25,0	30,6	31,7	44,6	38,4
13,9	18,6	22,1	26,2	31,5	32,3	47,1	39,5
13,9	18,6	23,1	27,1	32,8	33,0	48,0	39,8
15,1	19,9					48,2	39,9

Nach diesen Beobachtungen wurde die Kurve in Tafel B konstruirt und aus dieser Kochpunkte und Spannkräfte abgelesen, wie sie nach Einführung der Thermometerkorrektur unten folgen.

Tabelle 136.

Dampfspannkraft eines Gemenges von 75,0 % Essigsäure und 25,0 % Wasser nach mm. geordnet.

Druck.	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
12	16,3	22	26,0	32	32,5	42	37,2
13	17,7	23	26,8	33	33,0	43	37,7
14	18,7	24	27,5	34	33,5	44	38,1
15	19,8	25	28,2	35	34,0	45	38,5
16	20,8	26	28,9	36	34,5	46	39,0
17	21,8	27	29,5	37	35,0	47	39,4
18	22,7	28	30,2	38	35,4	48	39,8
19	23,5	29	30,8	39	35,9	49	40,2
20	24,4	30	31,4	40	36,4	50	40,6
21	25,2	31	31,9	41	36,8	51	41,0

Tabelle 137.

Kochpunkte eines Gemenges von 75,00 % Essigsäure und 25,00 % Wasser nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
16	11,8	22	17,3	28	24,6	34	34,9
17	12,6	23	18,4	29	26,1	35	37,0
18	13,4	24	19,5	30	27,7	36	39,1
19	14,3	25	20,7	31	29,3	37	41,3
20	15,2	26	21,9	32	31,1	38	43,5
21	16,2	27	23,2	33	32,9	39	46,0
						40	48,5

Essigsäure 50,95 %, **Wasser** 49,05 %.

Siedepunkt des Gemenges bei 740,6 mm. und 18 °C. nach Th. 2080 = 101,0 °C. = 102,2 °C. bei 760 mm. 0 °C.

Die Temperaturen wurden mit N. Th. 1386 gemessen.

Von Bh. gilt das, was Seite 280 gesagt wurde.

Tabelle 138.

Essigsäure und Wasser.

49,05 % H_2O, 50,95 % $C_2H_4O_2$.

T.	Bv. o.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
13	933,5	209,5	734,5	15,6	736,7	19	734,4	722,4	12,0
13	926,7	216,9	720,4	28,1	736,9	19	734,6	708,2	26,4
13	930,8	212,7	728,5	22,1	736,7	19	734,4	716,4	18,0
13	931,9	211,8	730,7	20,2	736,9	20	734,5	718,6	15,9
11	932,9	209,8	733,1	18,8	737,7	14	736,1	724,5	14,6
12	921,6	221,6	710,7	34,4	737,9	15	736,1	698,5	37,6
12	918,4	224,4	705,7	36,7	738,1	17	736,1	693,3	42,8
11	919,6	223,7	706,9	35,8	737,8	19	735,5	694,7	40,8
11	914,9	228,5	698,0	39,5	737,8	19	735,5	685,5	50,0
11	917,5	226,1	703,0	37,5	737,8	20	735,4	690,5	44,9
12	925,7	217,7	718,9	29,8	737,9	20	735,5	706,6	28,9
12	926,5	216,7	720,6	28,8	738,0	20	735,6	708,4	27,2
12	928,0	215,2	723,5	26,8	737,9	20	735,5	711,4	24,1
9	929,3	213,4	726,3	24,6	737,7	14	736,0	714,8	21,2
10	928,9	213,9	725,6	25,2	737,7	16	735,8	713,8	22,0
10	924,5	218,5	716,8	30,9	737,6	16	735,7	704,9	30,8
11	925,7	217,4	719,4	29,2	737,6	18	735,5	707,2	28,3
11	930,9	212,0	729,4	21,3	737,2	19	734,9	717,5	17,4
12	932,2	210,9	731,9	18,9	737,1	20	734,8	719,9	14,9
12	932,6	210,3	732,8	17,7	737,2	20	734,9	720,9	14,0
11	933,6	209,4	734,7	15,6	737,1	19	734,8	722,8	12,0
11	933,1	209,7	733,9	16,6	737,2	18	734,9	722,0	12,9
11	929,9	212,8	727,8	23,5	737,8	19	735,7	715,9	19,8
12	922,7	220,5	713,5	32,9	738,0	19	735,7	701,1	34,6
11	915,8	227,5	699,7	39,0	738,1	18	735,8	687,8	48,5
10	917,6	225,5	703,3	37,4	737,7	18	735,6	691,1	44,5

In der folgenden Tabelle geben wir die Beobachtungen nach mm. geordnet noch einmal wieder, wie dieselben zur Konstruktion der Kurve in Tafel B verwendet wurden.

Tabelle 139.

Wasser 49,05 %, **Essigsäure** 50,95 %.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
12	15,6	19,8	23,5	30,8	30,9
12	15,6	21,2	24,6	34,6	32,9
12,9	16,6	22,0	25,2	37,6	34,4
14,0	17,7	24,1	26,8	40,8	35,8
14,6	18,8	26,4	28,1	42,8	36,7
14,9	18,9	27,2	28,8	44,5	37,4
15,9	20,2	28,3	29,2	44,9	37,5
17,4	21,3	28,9	29,8	48,5	39,0
18,0	22,1			50,0	39,5

Aus der nach diesen Zahlen konstruirten Kurve wurden die unten folgenden Dampfspannkräfte und Kochpunkte, bei welchen der Thermometerkorrektur Rechnung getragen ist, abgelesen.

Tabelle 140.

Dampfspannkraft eines Gemenges von 50,95 % **Essigsäure und** 49,05 % **Wasser nach** mm. **geordnet.**

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
12	15,2	16	20,0	20	23,6	24	26,6
13	16,5	17	20,9	21	24,4	25	27,3
14	17,8	18	21,9	22	25,1	26	28,0
15	18,9	19	22,7	23	25,9	27	28,6

Tabelle 140 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
28	29,2	34	32,5	40	35,3	46	37,9
29	29,8	35	33,0	41	35,8	47	38,3
30	30,3	36	33,5	42	36,2	48	38,7
31	30,9	37	34,0	43	36,7	49	39,1
32	31,4	38	34,4	44	37,1	50	39,5
33	32,0	39	34,9	45	37,5	51	39,9

Tabelle 141.

Kochpunkte eines Gemenges von 50,95 % Essigsäure und 49,05 % Wasser nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
15	11,9	24	20,5	33	35,0
16	12,6	25	21,8	34	37,0
17	13,4	26	23,1	35	39,1
18	14,2	27	24,5	36	41,3
19	15,1	28	26,0	37	43,7
20	16,0	29	27,6	38	46,1
21	17,0	30	29,3	39	48,6
22	18,1	31	30,1	40	51,2
23	19,3	32	33,0	41	53,8

Essigsäure 19,95 %, **Wasser** 80,05 %.

Siedepunkt des Gemenges bei 741,0 mm. und 18 °C. nach Th. 2080 = 99,7 °C., dem entspricht 100,9 °C. bei 760 mm. und 0 °C.

Die Temperaturen wurden mit Th. 1386 gemessen. Von Bh. gilt das auf Seite 280 gesagte.

Tabelle 142.

Essigsäure und Wasser.

80,05 % H_2O, 19,95 % $C_2H_4O_2$.

T.	Bv.	Bv. u.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
9	935,8	206,8	739,0	13,4	740,0	15	738,2	727,7	10,5
10	935,5	207,2	738,5	13,9	740,2	17	738,2	726,9	11,3
10	932,5	210,2	732,7	20,2	739,9	18	737,7	720,9	16,8
11	932,8	209,8	733,0	19,2	739,4	18,5	737,2	721,3	15,9
10,5	925,4	217,7	718,4	30,0	739,2	18,5	737,0	706,4	30,6
11	919,7	223,7	707,3	35,6	739,1	19	736,8	695,0	41,8
11	923,4	220,1	714,1	32,4	739,4	19	737,1	702,0	35,1
10	928,0	214,6	724,2	27,6	740,7	15	738,9	712,3	26,6
11	926,1	216,8	720,5	29,9	740,7	17	738,7	708,2	30,5
11	929,9	212,9	727,6	25,3	740,8	18	738,6	715,6	23,0
11,5	930,3	212,5	728,5	24,6	740,9	18	738,7	716,4	22,3
11	933,0	209,8	733,8	20,4	741,2	19	738,9	721,8	17,1
11	918,1	225,4	704,0	37,8	741,4	18	739,2	691,7	47,5
11	917,8	225,6	703,5	38,0	741,7	19	739,4	691,2	48,2
11	923,8	219,0	715,8	34,0	744,4	18	742,2	703,6	38,6
11	923,0	220,1	714,0	34,8	744,4	19	742,1	701,6	40,5
11	921,6	221,6	710,9	36,1	744,4	19	742,1	698,8	43,3
10,5	917,5	225,8	702,6	39,2	744,5	18,5	742,3	691,1	51,7
11	936,8	206,2	740,9	16,6	744,6	18	742,4	729,1	13,3
10,5	936,4	206,6	740,0	17,4	744,8	19	742,5	728,4	14,1
9,5	937,4	205,4	742,6	16,9	746,6	17	744,5	730,8	13,7
10	938,4	204,1	744,9	14,2	746,7	18	744,5	733,1	11,4
11	937,9	204,7	743,9	15,4	746,7	20	744,3	731,9	12,4
11	936,8	205,9	741,8	18,0	746,5	20	744,1	729,5	14,6
12	934,6	208,3	736,9	22,0	745,8	18	743,6	724,8	18,8
12,5	934,0	209,0	735,8	22,9	745,7	18	743,5	723,5	20,0
12	931,7	201,4	731,6	26,3	745,9	20,5	743,4	718,8	24,6
12,5	929,6	213,5	726,9	28,8	745,7	21,5	743,1	714,7	28,4
12	919,0	234,2	705,9	38,4	745,7	22	743,0	693,6	49,4

Die nachfolgende Tabelle giebt die Beobachtungen noch einmal wieder, wie sie nach den Drucken geordnet zur Konstruktion der Kurve in Tafel B verwendet wurden.

Tabelle 143.

Essigsäure 19,95 %, **Wasser** 80,05 %.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
10,5	13,4	17,1	20,4	30,6	30,0
11,3	13,9	18,8	22,0	35,1	32,4
11,4	14,2	20,0	22,9	38,6	34,0
12,4	15,4	22,3	24,6	40,5	34,8
13,3	16,6	23,0	25,3	41,8	35,6
13,7	16,9	24,6	26,3	43,3	36,1
14,1	17,4	26,6	27,6	47,5	37,8
14,6	18,0	28,4	28,8	48,2	38,0
15,9	19,2	30,5	29,9	49,4	38,4
16,8	20,2			51,7	39,2

Aus der Kurve konnten die folgenden Werte abgelesen werden, wie dieselben nach Anbringung der Thermometerkorrektur unten folgen.

Tabelle 144.

Dampfspannkraft eines Gemenges von
19,95 % **Essigsäure und** 80,05 % **Wasser**
nach mm. **geordnet.**

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
11	13,4	16	19,3	21	23,6	26	27,1
12	14,8	17	20,3	22	24,3	27	27,8
13	15,1	18	21,2	23	25,1	28	28,4
14	17,3	19	22,0	24	25,8	29	29,1
15	18,3	20	22,8	25	26,5	30	29,6

Tabelle 144 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm	°C.
31	30,1	36	32,7	41	35,0	46	37,1
32	30,7	37	33,2	42	35,4	47	37,4
33	31,2	38	33,7	43	35,9	48	37,9
34	31,8	39	34,1	44	36,3	49	38,3
35	32,2	40	34,6	45	36,7	50	38,7
						51	39,0

Tabelle 145.

Kochpunkte eines Gemenges von 19,95 % Essigsäure und 80,05 % Wasser nach °C. geordnet.

Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
13	10,8	20	16,9	27	25,8	34	38,8
14	11,5	21	17,9	28	27,3	35	41,0
15	12,2	22	19,0	29	28,9	36	43,3
16	13,1	23	20,2	30	30,7	37	45,8
17	13,9	24	21,5	31	32,5	38	48,3
18	14,8	25	22,9	32	34,5	39	51,0
19	15,9	26	24,3	33	36,6	40	53,8

Kahlbaum und Schröter.

Säuregemische.

Gemische von zwei Säuren.

Das eigentümliche und gesonderte Verhalten, das die Gemische von Ameisensäure und Wasser zeigten, liessen es wünschenswert erscheinen, noch andere Stoffe, deren Siedepunkte wenig von einander verschieden, in bestimmten Verhältnissen zu mischen und dann auf ihr

Verhalten gegen Druckänderung zu studiren, um so mehr, als wie schon betont, derartige Untersuchungen bisher überhaupt noch nicht vorgenommen waren.

Wir wählten dazu

5. Gemenge von Monochloressigsäure und Normal-Valeriansäure,

die in drei verschiedenen Mischungsverhältnissen untersucht wurden. Die Messungen wurden sämmtlich im Apparat Tafel 12 ausgeführt, der, um zu tieferen Drucken zu gelangen, auch mit der Quecksilberluftpumpe ausgepumpt wurde.

Die Temperaturmessungen wurden in allen Fällen bis zur Temperatur 80° C. mit N. Th. 817, von da bis zu Ende mit Th. K. I. ausgeführt. Zur Bestimmung der Siedepunkte bei gewöhnlichem Druck diente N. Th. 1396. In allen Fällen tauchten beide Barometer in weite Gefässe und ist stets von Bv. 12,5 mm., von Bh. 8,0 mm. abzuziehen.

Der Siedepunkt der angewandten Monochloressigsäure war bestimmt zu 188,9 corr., der der Normal-Valeriansäure zu 184,3° C. corr.[1])

Monochloressigsäure 75,08 %, **Normalvaleriansäure** 24,92 %.

Siedepunkt des Gemenges nach N. Th. 1396 bei 741,2 mm. und 21° C. = 185,2° C., das giebt 185,8° C. corr.

---

[1]) Die Siedepunkte liegen nicht so nahe bei einander wie wir gewünscht hätten; jedoch ergab sich das erst später. Wir hatten die Monochloressigsäure gewählt wegen der Angabe von Carnelley, der 183,9 °C. als Siedepunkt angiebt. Melting and Boiling Point Tabels T. II, pag. 357.

Tabelle 146.

Monochloressigsäure und Normal-Valeriansäure.

$C_2H_3ClO_2$ 75,08 %, $C_5H_{10}O_2$ 24,92 %.

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B \frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
25	738,3	734,0	86,6	737,9	23	735,2	722,8	12,4
25	737,1	732,8	88,2	737,9	23	735,2	731,6	13,6
25	736,1	731,8	89,6	737,9	23	735,2	720,6	14,6
25	734,7	730,2	91,4	738,1	23	735,4	719,1	16,3
25	733,3	729,0	92,9	738,1	23	735,4	717,8	17,6
25	732,2	727,9	94,0	738,1	23	735,4	716,7	18,7
25	730,7	726,2	95,4	737,9	22	735,3	715,1	20,2
25	729,5	725,0	96,3	737,9	22	735,3	713,9	21,4
25	728,4	723,9	97,3	737,9	22	735,3	712,8	22,5
25	727,0	722,6	98,4	737,9	22	735,3	711,5	23,8
25	725,9	721,5	99,4	738,0	22	735,4	710,4	25,0
25	725,0	720,6	100,0	737,8	22	735,2	709,5	25,7
25	724,0	719,7	100,7	737,8	22	735,2	708,5	26,7
25	722,4	718,0	101,8	737,8	22	735,2	706,9	28,3
25	721,1	716,8	102,8	738,3	22	735,7	705,6	30,1
25	720,0	715,7	103,7	738,4	22	735,8	704,5	31,3
25	718,8	714,4	104,4	738,2	22	735,6	703,4	32,2
25	717,7	713,1	105,1	738,2	22	735,6	702,1	33,5
25	715,7	711,4	106,1	738,1	22	735,5	700,3	35,2
23	716,5	712,2	106,0	739,2	21	736,7	701,3	35,4
23	714,9	710,6	107,1	739,3	21	736,8	699,7	37,1
23	713,7	709,3	107,8	739,3	21	736,8	698,5	38,3
23	712,1	707,8	108,6	739,3	21	736,8	696,9	39,9
23	710,1	705,8	109,6	739,3	21	736,8	694,9	41,9
23	708,2	703,9	110,5	739,3	21	736,8	692,0	43,8
23	706,2	702,0	111,4	739,3	21	736,8	691,1	45,7
23	704,4	700,2	112,3	739,4	21	736,9	689,2	47,7
23	702,6	698,3	113,1	739,4	21	736,9	687,4	49,5
23	700,4	696,0	114,1	739,5	21	737,0	685,3	51,7
23	698,2	693,8	114,9	739,5	21	737,0	683,1	53,9
23	695,7	691,2	115,8	739,5	21	737,0	680,5	56,5
23	693,0	688,6	116,8	739,5	21	737,0	677,9	59,1

Tabelle 146 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B - \frac{b+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
23	691,8	687,3	117,2	739,5	21	737,0	676,6	60,4
23	688,9	684,5	118,2	739,5	21	737,0	673,8	63,2
22	748,6	744,0	68,8	739,8	21	737,3	733,2	4,1
22	748,0	743,6	70,5	739,8	21	737,3	732,8	4,5
22	747,4	742,9	72,9	739,9	21	737,4	732,1	5,3
22	746,8	742,3	74,8	740,0	21	737,5	731,5	6,0
22	746,1	741,7	76,4	740,0	21	737,5	730,9	6,6
22	745,3	740,9	82,2	740,0	21	737,5	730,1	7,4
22	744,6	740,1	79,9	740,1	21	737,6	729,3	8,3
22	743,5	739,0	82,0	740,1	21	737,6	728,2	9,4
22	742,5	738,0	83,8	740,2	21	737,7	727,2	10,5
22	741,6	737,1	85,2	740,3	21	737,8	726,3	11,5
22	740,6	736,1	86,8	740,4	21	737,9	725,3	12,6

Nach den Drucken geordnet ergeben sich folgende Beobachtungen, aus denen die Kurve auf Tafel C konstruirt wurde.

Tabelle 147.

Monochloressigsäure 75,08 %, **Normal-Valeriansäure** 24,92 %.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
4,1	68,8	12,6	86,6	25,7	100,0	39,9	108,6
4,5	70,5	13,6	88,2	26,7	100,7	41,9	109,6
5,3	72,9	14,6	89,6	28,3	101,8	43,8	110,5
6,0	74,8	16,3	91,4	30,1	102,8	45,7	111,4
6,6	76,4	17,6	92,9	31,3	103,7	47,7	112,3
7,4	78,2	18,7	94,0	32,2	104,4	49,5	113,1
8,3	79,9	20,2	95,4	33,5	105,1	51,7	114,1
9,4	82,0	21,4	96,3	35,2	106,1	53,9	114,9
10,5	83,8	22,5	97,3	35,4	106,0	56,5	115,8
11,5	85,2	23,8	98,4	37,1	107,1	59,1	116,8
12,4	86,8	25,0	99,4	38,3	107,8	60,4	117,2
						63,2	118,2

Aus der Kurve wurden die folgenden Werte abgelesen.

Tabelle 148.

Dampfspannkraft eines Gemenges von 75,08 % Monochloressigsäure und 24,92 % Normal-Valeriansäure nach mm. geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
4,5	69,6	17	92,2	33	104,8	49	112,9
5	71,6	18	93,3	34	105,4	50	113,3
5,5	73,4	19	94,2	35	105,9	51	113,7
6	74,8	20	95,1	36	106,5	52	114,1
6,5	76,2	21	96,1	37	107,1	53	114,5
7	77,4	22	97,0	38	107,6	54	114,9
7,5	78,5	23	97,8	39	108,1	55	115,3
8	79,5	24	98,6	40	108,6	56	115,7
8,5	80,4	25	99,4	41	109,1	57	116,0
9	81,4	26	100,1	42	109,6	58	116,4
10	83,1	27	101,0	43	110,1	59	116,8
11	84,7	28	101,7	44	110,6	60	117,1
12	86,1	29	102,3	45	111,0	61	117,5
13	87,4	30	103,0	46	111,5	62	117,8
14	88,7	31	103,6	47	112,0	63	118,2
15	89,8	32	104,2	48	112,4	64	118,5
16	91,0					65	118,8

Tabelle 149.

Kochpunkte eines Gemenges von 75,08 % Monochloressigsäure und 24,92 % Normal-Valeriansäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
65	3,2	68	3,8	71	4,7	74	5,6
66	3,4	69	4,1	72	5,0	75	6,0
67	3,6	70	4,4	73	5,3	76	6,4

Tabelle 149 (Fortsetzung).

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
77	6,8	87	12,7	97	22,0	107	37,0
78	7,3	88	13,4	98	23,2	108	38,9
79	7,8	89	14,3	99	24,5	109	40,8
80	8,3	90	15,1	100	25,8	110	42,8
81	8,8	91	16,0	101	27,1	111	44,9
82	9,4	92	16,9	102	28,5	112	47,0
83	10,0	93	17,8	103	30,1	113	49,3
84	10,6	94	18,8	104	31,7	114	51,7
85	11,2	95	19,8	105	33,4	115	54,2
86	11,9	96	20,9	106	35,1		

Monochloressigsäure 45,53 %, **Normal-Valeriansäure** 54,47 %.

Der Siedepunkt wurde beobachtet bei 741,2 mm. und 21 °C. mit N. Th. 1396 = 184,8 °C., dem entspricht 185,4 °C. bei 760 mm. 0 °C.

Tabelle 150.

Monochloressigsäure und Normal-Valeriansäure.

$C_2H_3ClO_2$ 45,53 %, $C_5H_{10}O_2$ 54,47 %.

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{h+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
30	743,4	739,0	87,0	743,1	24	740,2	727,2	13,0
30	742,1	737,8	88,5	743,0	24	740,1	725,9	14,2
30	740,9	736,4	90,0	743,0	24	740,1	724,6	15,5
30	739,8	735,3	91,2	742,9	24	740,0	723,5	16,5
30	739,0	734,7	91,9	742,9	24	740,0	722,8	17,2
30	737,9	733,4	93,2	742,9	24	740,0	721,6	18,4
30	736,4	732,0	94,4	742,8	24	739,9	720,2	19,7
30	734,9	730,0	95,9	742,8	24	739,9	718,7	21,2
30	734,0	729,6	96,7	742,9	25	739,9	717,9	22,0
30	733,0	728,7	97,4	742,9	25	739,9	716,9	23,0
30	731,9	727,6	98,3	742,9	25	739,9	715,8	24,1

Tabelle 150 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
30	731,0	726,8	98,9	742,9	25	739,9	715,0	24,9
30	729,4	725,0	100,0	742,9	25	739,9	713,3	26,6
30	727,2	722,9	101,5	742,9	25	739,9	711,1	28,8
30	725,4	721,1	102,6	742,8	25	739,8	709,3	30,5
30	724,1	719,8	103,4	742,7	25	739,7	708,0	31,7
30	722,0	717,8	104,6	742,7	25	739,7	706,0	33,7
30	720,1	715,9	105,8	742,8	25	739,8	704,1	35,7
29	718,1	713,9	106,8	742,8	25	739,8	702,3	37,5
29	716,1	711,9	107,8	742,8	25	739,8	700,3	39,5
29	714,0	709,9	109,0	742,8	25	739,8	698,2	41,6
25	713,8	709,5	109,2	743,6	23	740,8	698,4	42,4
25	711,9	707,5	110,2	743,6	23	740,8	696,5	44,3
26	710,1	705,9	111,0	743,6	23	740,8	694,7	46,1
26	708,0	703,8	112,0	743,6	23	740,8	692,6	48,2
26	706,1	701,9	112,8	743,6	23	740,8	690,8	50,0
26	704,4	700,2	113,6	743,6	23	740,8	689,0	51,8
26	702,0	697,9	114,4	743,5	24	740,6	686,6	54,0
26	700,4	696,0	115,2	743,4	24	740,5	684,9	55,6
27	698,1	693,7	116,0	743,4	24	740,5	682,5	58,0
27	695,7	691,2	116,8	743,5	24	740,6	680,0	60,6
27	692,6	688,0	117,8	743,3	24	740,4	676,8	63,6
28	753,7	749,1	54,2	742,2	24	739,3	737,5	1,8
28	753,4	748,9	58,6	742,4	24	739,5	737,3	2,2
27	752,7	748,1	61,6	742,2	24	739,3	736,6	2,7
27	751,2	746,8	66,4	741,8	24	738,9	735,3	3,6
27	750,5	746,0	70,2	742,4	24	739,5	734,5	5,0
27	747,9	743,4	76,6	742,0	24	739,1	732,0	7,1
27	746,2	741,9	79,4	741,9	24	739,0	730,4	8,6
27	744,8	740,1	82,1	741,8	24	738,9	728,8	10,1
27	743,4	738,9	84,2	741,6	24	738,7	727,5	11,2
27	742,9	738,4	86,0	742,2	24	739,3	727,0	12,3
27	741,9	737,5	87,9	742,7	24	739,8	726,1	13,7
27	740,3	736,0	89,9	742,8	24	739,9	724,5	15,4

Aus diesen Beobachtungen wurden die nachstehend nach den Drucken geordneten Werte abgeleitet und aus diesen die Kurve in Tafel C konstruirt.

Tabelle 151.

Monochloressigsäure 45,53 %, **Normal-Valeriansäure** 54,47 %.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
1,8	54,2	13,7	87,9	24,1	98,3	42,4	109,2
2,2	58,6	14,2	88,5	24,9	98,9	44,3	110,2
2,7	61,6	15,4	89,9	26,6	100,0	46,1	111,0
3,6	66,4	15,5	90,0	28,8	101,5	48,2	112,0
5,0	70,2	16,5	91,2	30,5	102,6	50,0	112,8
7,1	76,6	17,2	91,9	31,7	103,4	51,8	113,6
8,6	79,4	18,4	93,2	33,7	104,6	54,0	114,4
10,1	82,1	19,7	94,4	35,7	105,8	55,6	115,2
11,2	84,2	21,2	95,9	37,5	106,8	58,0	116,0
12,3	86,0	22,0	96,7	39,5	107,8	60,6	116,8
13,0	87,0	23,0	97,4	41,6	109,0	63,6	117,8

Aus der Kurve wurden für die Spannkräfte und Kochpunkte die folgenden Werte abgelesen.

Tabelle 152.

Dampfspannkraft eines Gemenges von 54,53 % **Monochloressigsäure und** 45,47 % **Normal-Valeriansäure nach** mm. **geordnet.**

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
2	56,7	4	67,5	6	73,6	10	82,1
2,5	60,8	4,5	69,0	7	76,1	11	83,9
3	63,6	5	70,7	8	78,3	12	85,5
3,5	65,7	5,5	72,2	9	80,2	13	87,0

Tabelle 152 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
14	88,3	27	100,4	40	108,1	53	114,0
15	89,5	28	101,0	41	108,6	54	114,4
16	90,6	29	101,7	42	109,1	55	114,8
17	91,7	30	102,3	43	109,6	56	115,2
18	92,8	31	102,9	44	110,0	57	115,5
19	93,8	32	103,5	45	110,5	58	115,9
20	94,8	33	104,2	46	111,0	59	116,2
21	95,7	34	104,7	47	111,4	60	116,6
22	96,6	35	105,3	48	111,9	61	116,9
23	97,4	36	105,9	49	112,4	62	117,3
24	98,3	37	106,5	50	112,8	63	117,6
25	98,9	38	107,0	51	113,2	64	118,0
26	99,7	39	107,6	52	113,6	65	118,3

Tabelle 153.
Kochpunkte eines Gemenges von 54,53% Monochloressigsäure und 45,47% Normal-Valeriansäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
60	2,4	74	6,2	88	13,8	102	29,5
61	2,5	75	6,6	89	14,6	103	31,0
62	2,7	76	7,0	90	15,4	104	32,7
63	2,9	77	7,4	91	16,3	105	34,4
64	3,1	78	7,8	92	17,3	106	36,1
65	3,3	79	8,3	93	18,2	107	37,9
66	3,6	80	8,8	94	19,2	108	39,8
67	3,9	81	9,3	95	20,2	109	41,8
68	4,2	82	9,9	96	21,3	110	43,9
69	4,4	83	10,4	97	22,4	111	46,0
70	4,7	84	11,0	98	23,7	112	48,2
71	5,1	85	11,7	99	25,0	113	50,6
72	5,4	86	12,3	100	26,4	114	52,9
73	5,8	87	13,0	101	27,9	115	55,4

Monochloressigsäure 25,46 % **und Normal-Valeriansäure** 74,54 %.

Der Siedepunkt wurde beobachtet bei 741,2 mm. und 21° C. mit N. Th. 1396 = 184,3° C., dem entspricht 184,9° C. bei 760 mm. und 0 °C.

Tabelle 154.

Monochloressigsäure und Normal-Valeriansäure.
Monochloressigsäure 25,46 %, Normal-Valeriansäure 74,54 %.

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
23	751,5	747,0	62,7	741,4	20	739,0	736,1	2,9
23	751,0	746,5	64,9	741,4	20	739,0	735,6	3,4
23	749,6	745,1	67,8	741,2	20	738,8	734,2	4,6
21	742,6	738,0	85,4	741,7	19	739,4	727,3	12,1
21	741,2	736,7	87,0	741,5	19	739,2	726,0	13,2
22	739,9	735,4	88,6	741,4	19	739,1	724,6	14,5
22	739,0	734,5	89,9	741,4	19	739,1	723,7	15,4
22	738,1	733,6	90,7	741,4	19	739,1	722,8	16,3
23	737,0	732,6	91,8	741,4	19	739,1	721,7	17,4
23	736,1	731,7	92,8	741,4	19	739,1	720,8	18,3
23	734,9	731,4	94,1	741,4	19	739,1	719,5	19,6
23	734,0	729,5	94,9	741,4	19	739,1	718,6	20,5
23	733,1	728,7	95,5	741,4	19	739,1	717,8	21,3
23	732,2	727,8	96,3	741,4	19	739,1	716,9	22,2
24	731,2	726,9	97,0	741,3	19	739,0	715,8	23,2
24	729,0	724,4	98,7	740,9	21	738,4	713,4	25,0
24	727,8	723,2	99,6	740,9	21	738,4	712,2	26,2
24	726,7	722,2	100,3	740,9	21	738,4	711,2	27,2
24	725,9	721,4	101,0	740,9	21	738,4	710,4	28,0
24	724,0	719,7	102,1	740,9	21	738,4	708,6	29,8
24	722,7	718,3	103,0	740,9	21	738,4	707,3	31,1
24	721,2	716,9	103,8	740,9	21	738,4	705,9	32,5

Tabelle 154 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{h+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
24	719,9	715,5	104,7	741,0	21	738,5	704,6	33,9
24	718,1	713,8	105,6	741,0	20	738,6	702,8	35,8
24	716,5	712,1	106,5	741,0	20	738,6	701,2	37,4
24	715,1	710,8	107,3	741,0	20	738,6	699,8	38,8
24	713,9	709,5	108,0	741,0	20	738,6	698,6	40,0
24	711,8	707,2	109,0	741,1	20	738,7	696,3	42,4
23	710,0	705,5	109,9	741,1	20	738,7	694,7	44,0
23	707,1	702,8	111,1	741,2	20	738,8	691,9	46,9
23	705,0	700,7	112,1	741,2	20	738,8	689,8	49,0
23	702,9	698,6	113,0	741,3	20	738,9	687,7	51,2
23	700,3	695,5	114,0	741,3	20	738,9	685,2	53,7
23	697,8	693,1	114,9	741,3	20	738,9	682,5	56,4
23	695,1	690,6	115,7	741,3	20	738,9	679,9	59,0
23	692,5	687,9	116,6	741,3	20	738,9	677,2	61,7
23	689,3	684,9	117,8	741,3	20	738,9	674,2	64,7
24	751,1	746,6	68,8	742,7	20	740,3	735,5	4,8
24	750,2	745,8	71,4	742,6	20	740,2	734,7	5,5
25	749,5	745,0	73,7	742,6	20	740,2	733,8	6,4
25	749,0	744,5	75,2	742,7	20	740,3	733,3	7,0
25	747,9	743,4	78,2	742,7	20	740,3	732,2	8,1
25	746,8	742,3	80,4	742,7	20	740,3	731,1	9,2
25	745,9	741,4	81,8	742,7	20	740,3	730,2	10,1
25	744,5	740,0	84,2	742,7	20	740,3	728,8	11,5

Aus diesen Beobachtungen wurde, nachdem dieselben, wie das die folgende Tabelle zeigt, nach den Drucken geordnet waren, die Kurve auf Tafel C. konstruirt.

Tabelle 155.

Monochloressigsäure 25,46 %, **Normal-Valeriansäure** 74,54 %.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
2,9	62,7	12,1	85,4	23,2	97,0	38,8	107,3
3,4	64,9	13,2	87,0	25,0	98,7	40,0	108,0
4,6	67,8	14,5	88,6	26,2	99,6	42,4	109,0
4,8	68,8	15,4	89,9	27,2	100,3	44,0	109,9
5,5	71,4	16,3	90,7	28,0	101,0	46,9	111,1
6,4	73,7	17,4	91,8	29,8	102,1	49,0	112,1
7,0	75,2	18,3	92,8	31,1	103,0	51,2	113,0
8,1	78,2	19,6	94,1	32,5	103,8	53,7	114,0
9,2	80,4	20,5	94,9	33,9	104,7	56,4	114,9
10,1	81,8	21,5	95,5	34,8	105,6	59,0	115,7
11,5	84,2	22,2	96,3	37,4	106,5	61,7	116,6
						64,7	117,8

Aus der Kurve wurden für die Spannkräfte und Kochpunkte folgende Werte abgelesen.

Tabelle 156.

Dampfspannkraft eines Gemenges von 25,46 % **Monochloressigsäure und** 74,54 % **Normal-Valeriansäure nach** mm. **geordnet.**

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
3	61,2	7	75,4	15	89,2	23	97,1
3,5	63,9	8	77,7	16	90,3	24	97,9
4	66,1	9	79,8	17	91,4	25	98,7
4,5	68,1	10	81,7	18	92,5	26	99,4
5	69,8	11	83,5	19	93,5	27	100,2
5,5	71,4	12	85,1	20	94,5	28	100,9
6	72,8	13	86,6	21	95,4	29	101,6
6,5	74,1	14	88,0	22	96,3	30	102,3

Tabelle 156 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
31	102,9	40	107,9	49	111,9	58	115,3
32	103,5	41	108,3	50	112,3	59	115,7
33	104,1	42	108,8	51	112,7	60	116,1
34	104,7	43	109,3	52	113,1	61	116,4
35	105,2	44	109,7	53	113,5	62	116,7
36	105,8	45	110,2	54	113,9	63	117,1
37	106,3	46	110,6	55	114,2	64	117,4
38	106,8	47	111,1	56	114,6	65	117,7
39	107,4	48	111,5	57	115,0	66	118,1
						67	118,4

Tabelle 157.

Kochpunkte eines Gemenges von 25,46 % Monochloressigsäure und 75,54 % Normal-Valeriansäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
65	3,8	78	8,2	91	16,6	104	32,8
66	4,0	79	8,6	92	17,5	105	34,6
67	4,2	80	9,1	93	18,5	106	36,4
68	4,5	81	9,7	94	19,5	107	38,4
69	4,8	82	10,2	95	20,6	108	40,4
70	5,1	83	10,8	96	21,7	109	42,4
71	5,4	84	11,3	97	22,9	110	44,6
72	5,7	85	11,9	98	24,1	111	46,9
73	6,0	86	12,6	99	25,4	112	49,3
74	6,4	87	13,3	100	26,8	113	51,8
75	6,8	88	14,0	101	28,1	114	54,3
76	7,2	89	14,8	102	29,6	115	57,0
77	7,7	90	15,7	103	31,2		

Kahlbaum und **Schröter.**

6. Gemische von Normalen- und Iso-Fettsäuren. Gemische von zwei Säuren.

Es sollte noch das Verhalten von Säuregemischen, deren Komponenten Normale- oder Iso-Fettsäuren bildeten, untersucht werden. Auch diese Untersuchungen wurden im Apparat Tafel 12 vorgenommen, jedoch nur bis zu der mit der Wasserpumpe erreichbaren Grenze.

Essigsäure + Buttersäure.

Das oben angeführte erste untersuchte Gemisch siedete bei 738,2 mm. und 17° C. nach Th. 2080 bei 136,8° C., dem entspricht 137,8° C. bei 760 mm. und 0° C.

Die Säuren waren im Verhältniss ihrer Molekulargewichte gemischt und siedete die angewandte Essigsäure bei 118,7 °C. korr., die Buttersäure bei 163,7 °C. korr., würde keinerlei Einwirkung der Molekeln auf einander angenommen werden, so liesse sich der Siedepunkt des Gemenges aus diesen Grössen zu 142,5 berechnen.

Die Temperaturmessungen wurden mit N. Th. 817 ausgeführt.

Von Bv. ist wiederum 12,5 mm., von Bh. 8,0 mm. abzuziehen.

Tabelle 158.

Essigsäure + Buttersäure.

1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$.

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{h+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
17	739,0	734,3	38,7	738,8	15	737,0	724,2	12,8
18	737,7	733,0	40,4	738,8	15	737,0	722,8	14,2
18	736,4	731,9	41,9	738,7	15	736,9	721,6	15,3
18	735,0	730,7	43,6	738,7	15	736,9	720,4	16,5

Tabelle 158 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
18	734,2	729,9	44,5	738,7	15	736,9	719,6	17,3
18	731,0	726,6	47,9	738,8	15	737,0	716,4	20,6
18	730,0	725,7	48,9	738,8	15	737,0	715,4	21,6
18	728,5	724,0	50,3	738,7	15	736,9	713,8	23,1
17	740,3	735,9	39,0	740,3	14	738,6	725,7	12,9
17	739,7	735,2	39,8	740,3	14	738,6	725,1	13,5
17	738,4	733,9	41,4	740,3	14	738,6	723,8	14,8
17	737,0	732,5	43,2	740,3	14	738,6	722,4	16,2
17	735,3	730,9	40,5	740,2	15	738,4	720,7	17,7
18	733,7	729,1	46,6	740,0	15	738,2	719,0	19,2
17	736,3	731,9	47,3	743,4	14	741,7	721,8	19,9
17	734,0	729,6	49,4	743,4	14	741,7	719,5	22,2
17	731,9	727,5	51,2	743,6	15	741,8	717,4	24,4
18	730,4	726,0	52,3	743,4	15	741,6	715,8	25,8
18	729,0	724,6	53,2	743,4	15	741,6	714,4	27,2
18	728,2	723,8	53,8	743,4	15	741,6	713,6	28,0
16	721,3	716,6	55,4	739,0	17	737,0	706,7	30,3
16	715,7	711,8	58,4	739,3	17	737,3	701,5	35,8
16	712,5	708,6	60,0	739,3	17	737,3	698,3	39,0
16	711,3	707,3	60,8	739,5	17	737,5	697,0	40,5
17	709,4	705,1	61,8	739,3	17	737,3	694,8	42,5
17	705,8	701,6	63,4	739,3	17	737,3	691,4	45,9
17	701,8	697,4	65,4	739,3	17	737,3	687,3	50,0

Nach den Drucken geordnet lassen wir die Beobachtungen noch einmal folgen, wie wir dieselben zur Konstruktion der Kurve auf Tafel C. verwendeten.

Tabelle 159.

Essigsäure und Buttersäure.

1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
12,8	38,7	17,7	45,0	27,2	53,2
12,9	39,0	19,2	46,6	28,0	53,8
13,5	39,8	19,9	47,3	30,3	55,4
14,2	40,4	20,6	47,9	35,8	58,4
14,8	41,4	21,6	48,9	39,0	60,0
15,3	41,9	22,2	49,4	40,5	60,8
16,2	43,2	23,1	50,3	42,5	61,8
16,5	43,6	24,4	51,2	45,9	63,4
17,3	44,5	25,8	52,3	50,0	65,4

Aus der mit Hülfe dieser Werte konstruirten Kurve wurden nach Einführung der Thermometerkorrektur die Dampfspannkräfte und die Kochpunkte, wie sie die folgenden Tabellen bringen, abgelesen.

Tabelle 160.

Dampfspannkraft eines Gemenges von

1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
13	39,0	23	50,0	33	56,8	43	61,9
14	40,1	24	50,8	34	57,4	44	62,4
15	41,5	25	51,6	35	57,9	45	62,9
16	42,9	26	52,3	36	58,4	46	63,4
17	44,0	27	53,0	37	58,9	47	63,8
18	45,2	28	53,7	38	59,5	48	64,3
19	46,2	29	54,3	39	59,9	49	64,8
20	47,2	30	55,0	40	60,4	50	65,3
21	48,2	31	55,6	41	60,9	51	65,8
22	49,2	32	56,2	42	61,4	52	66,2

Tabelle 161.

Kochpunkte eines Gemenges von
1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
39	13,1	46	18,8	53	26,9	60	39,1
40	13,8	47	19,8	54	28,4	61	41,1
41	14,5	48	20,8	55	30,0	62	43,1
42	15,3	49	21,9	56	31,6	63	45,2
43	16,1	50	23,0	57	33,4	64	47,2
44	17,0	51	24,3	58	35,2	65	49,3
45	17,8	52	25,5	59	37,1	66	51,5

Gemische von drei Säuren.

Es schien noch einiges Interesse zu bieten, auch Gemische von mehr als 2 Stoffen mit in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Dem sollen die folgenden Untersuchungen dienen, bei denen zunächst die Änderung des Siedepunktes mit der Änderung des Druckes bei einem Gemenge von 3 Säuren studirt wurde.

Essigsäure + Buttersäure + Normal-Valeriansäure.

Das Gemenge kochte bei 738,0 mm. und 17°C. nach Th. 2080 bei 149,0°C., dem entspricht 149,9°C. bei 760 mm. und 0°C. Auch hier waren wiederum die Säuren im Verhältnis ihrer Molekulargewichte gemengt, und bleibt es bemerkenswert, dass noch nicht der Siedepunkt der Buttersäure erreicht wird, und dass, trotzdem die Normal-Valeriansäure mit dem korr. Siedepunkt 184,3°C. hinzugefügt wird, der Siedepunkt nur um rund 12°C. gegen das vorbehandelte Gemenge gehoben wird.

Die Temperaturmessungen wurden mit N. Th. 817 ausgeführt.

Von Bv. ist wiederum 12,5 mm., von Bh. 8,0 mm. abzuziehen.

Tabelle 162.

Essigsäure + Buttersäure + Normal-Valeriansäure.

1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$ auf 1 $C_5H_{10}O_2$.

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{h+v}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
15	744,3	740,0	48,3	745,5	15	743,7	730,0	13,7
15	743,6	739,1	49,2	745,4	15	743,6	729,2	14,4
15	743,0	738,7	49,8	745,4	15	743,6	728,7	14,9
16	742,1	737,9	51,0	745,4	16	743,5	727,7	15,8
16	741,4	737,0	52,3	745,7	16	743,8	726,9	16,9
16	740,8	736,3	52,8	745,6	16	743,7	726,3	17,4
16	739,4	735,0	54,2	745,5	16	743,6	724,9	18,7
17	735,9	731,7	57,9	745,1	16	743,2	721,4	21,8
17	734,5	730,3	59,3	745,2	16	743,3	720,0	23,3
17	732,1	727,9	61,3	745,2	16	743,3	717,6	25,7
18	728,6	724,3	62,0	742,5	17	740,5	714,0	26,5
19	725,3	721,1	64,5	742,5	17	740,5	710,6	29,9
19	723,1	719,0	65,8	742,2	17	740,2	708,5	31,7
19	721,0	716,9	67,3	742,2	17	740,2	706,4	33,8
19	719,0	715,0	68,4	742,0	18	739,9	704,4	35,5
20	725,4	721,1	64,9	742,8	17	740,8	710,5	30,3
20	718,9	714,8	69,4	742,9	17	740,9	704,1	36,8
20	716,8	712,7	70,6	742,9	17	740,9	702,0	38,9
20	713,9	709,9	72,0	742,8	17	740,8	699,1	41,7
20	711,7	707,5	73,4	742,8	17	740,8	696,8	44,0
20	712,5	708,3	72,7	742,3	18	740,1	697,6	42,5
20	709,9	705,9	74,0	742,4	18	740,2	695,1	45,1
20	705,6	701,5	76,0	742,2	18	740,0	690,8	49,2
20	703,0	698,9	77,3	742,5	18	740,3	688,2	52,1
20	699,6	694,5	79,0	742,6	18	740,4	684,0	56,4

Nach den Drucken geordnet wurden die unten noch einmal wiederholten Beobachtungen zur Konstruktion der Kurve auf Tafel C verwendet.

Tabelle 163.

Essigsäure + Buttersäure + Normal-Valeriansäure.

1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$ auf 1 $C_5H_{10}O_2$.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
13,7	48,3	23,3	59,3	38,9	70,6
14,4	49,2	25,7	61,3	41,7	72,0
14,9	49,8	26,5	62,0	42,5	72,7
15,8	51,0	29,9	64,5	44,0	73,4
16,9	52,3	30,3	64,9	45,1	74,0
17,4	52,8	31,7	65,8	49,2	76,0
18,7	54,2	33,8	67,3	52,1	77,3
21,8	57,9	35,5	68,4	56,4	79,0
		36,8	69,4		

Aus der Kurve wurden nach Einführung der Thermometerkorrektur die unten folgenden Werte für die Dampfspannkräfte und die Kochpunkte abgelesen.

Tabelle 164.

Dampfspannkraft eines Gemenges von
1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$ auf 1 $C_5H_{10}O_2$
nach mm. **geordnet.**

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
13	47,1	17	52,4	21	56,8	25	60,6
14	48,5	18	53,6	22	57,8	26	61,5
15	49,9	19	54,8	23	58,8	27	62,3
16	51,2	20	55,8	24	59,7	28	63,1

Tabelle 164 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C
29	63,9	35	68,1	41	71,7	47	74,8
30	64,6	36	68,7	42	72,2	48	75,3
31	65,4	37	69,4	43	72,8	49	75,8
32	66,1	38	69,9	44	73,3	50	76,3
33	66,8	39	70,5	45	73,8	51	76,7
34	67,5	40	71,1	46	74,3	52	77,1

Tabelle 165.

Kochpunkte eines Gemenges von 1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$ auf 1 $C_5H_{10}O_2$ **nach** °C. **geordnet.**

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
48	13,8	58	22,4	68	35,1
49	14,5	59	23,4	69	36,5
50	15,3	60	24,5	70	38,2
51	16,1	61	25,7	71	39,9
52	16,8	62	26,8	72	41,7
53	17,7	63	28,0	73	43,5
54	18,5	64	29,3	74	45,4
55	19,4	65	30,6	75	47,5
56	20,4	66	32,0	76	49,6
57	21,4	67	33,5	77	51,8

Gemische von 4 Säuren.

Essigsäure + Buttersäure + Normal-Valeriansäure + Iso-Capronsäure.

Das Gemenge kochte bei 738,1 mm. und 17 °C. nach Th. 2080 bei 159,8 °C., dem entspricht 160,7 °C. bei 760 mm. und 0 °C.

Auch hier waren wiederum die Säuren im Verhältnis ihrer Molekulargewichte gemengt, auch diesmal noch nicht wurde der Siedepunkt der Buttersäure erreicht.

Der Siedepunkt der hinzugefügten Iso-Capronsäure war 200,7 °C. korr. Es wird also durch das Hinzufügen einer Säure, die um 16 °C. höher siedet als die höchst siedende des bisherigen Gemenges, der Siedepunkt desselben um rund 10 °C. gehoben.

Die Temperaturen wurden mit N. Th. 817 gemessen.

Von Bv. ist 12,5, von Bh. 8,0 mm. abzuziehen.

Tabelle 166.

Essigsäure + Buttersäure + Normal-Valeriansäure + Iso-Capronsäure.

1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$ auf 1 $C_5H_{10}O_2$ auf 1 $C_6H_{12}O_2$.

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
21	738,4	734,0	60,1	741,4	21	738,9	723,4	15,5
21	737,7	733,2	61,0	741,3	21	738,8	722,6	16,2
22	736,7	732,2	62,1	741,1	21	738,6	721,5	17,1
22	735,4	731,0	63,3	740,9	22	738,3	720,3	18,0
23	733,5	729,0	65,2	740,6	22	738,0	718,1	19,9
23	730,9	726,5	67,4	740,5	22	737,9	715,6	22,3
23	729,5	725,0	68,5	740,4	22	737,8	714,1	23,7
23	727,7	723,1	70,0	740,2	22	737,6	712,3	25,3
24	726,0	721,6	71,4	739,9	23	737,2	710,6	26,6
24	724,3	719,9	72,3	739,7	23	737,0	708,9	28,1
25	714,8	710,3	78,3	739,3	23	736,6	699,3	37,3
25	713,9	709,3	79,0	739,4	23	736,7	698,3	38,4
24	711,7	707,1	80,1	739,5	21	737,0	696,3	40,7
24	709,0	704,8	81,6	739,7	21	737,2	693,8	43,4
24	708,0	703,8	81,9	739,5	21	737,0	692,8	44,2
22	742,3	738,0	55,4	741,8	21	739,3	727,1	12,2
22	742,0	737,5	56,2	741,8	21	739,3	726,7	12,6
22	741,5	737,0	57,1	741,9	21	739,4	726,2	13,2
22	741,0	736,5	58,1	742,1	21	739,6	725,7	13,9
22	740,0	735,5	59,8	742,3	21	739,8	724,7	15,1

Tabelle 166 (Fortsetzung).

T.	Bv.	Bh.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
°C.	mm.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
23	723,9	719,4	74,4	742,3	21	739,8	708,6	31,2
23	722,1	717,8	75,6	742,3	21	739,8	706,9	32,9
23	720,0	715,7	76,8	742,2	21	739,7	704,8	34,9
22	708,8	704,5	83,5	742,8	20	740,4	693,8	46,6
22	705,8	701,5	84,5	742,7	20	740,3	690,8	49,5
22	705,1	700,9	85,2	742,6	20	740,2	690,2	50,0
22	701,9	697,7	86,5	742,5	21	740,0	687,0	53,0
23	699,1	694,8	87,6	742,5	21	740,0	684,0	56,0
23	696,6	692,1	88,6	742,4	21	739,9	681,4	58,5
23	693,5	689,0	89,6	742,2	21	739,7	678,3	61,4

Nach Drucken geordnet lassen wir die Beobachtungen noch einmal folgen, wie dieselben zur Konstruktion der Kurve auf Tafel C verwendet worden sind.

Tabelle 167.

Essigsäure + Buttersäure + Normal-Valeriansäure + Iso-Capronsäure.

1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$ auf 1 $C_5H_{10}O_2$ auf 1 $C_6H_{12}O_2$.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.
12,2	55,4	22,3	67,4	40,7	80,1
12,6	56,2	23,7	68,5	43,4	81,6
13,2	57,1	25,3	70,0	44,2	81,9
13,9	58,1	26,6	71,4	46,6	83,5
15,1	59,8	28,1	72,3	49,5	84,5
15,5	60,1	31,2	74,4	50,0	85,2
16,2	61,0	32,9	75,6	53,0	86,5
17,1	62,1	34,9	76,8	56,0	87,6
18,0	63,3	37,3	78,3	58,5	88,6
19,9	65,2	38,4	79,0	61,4	89,6

Nach Einführung der Thermometerkorrektur wurden für die Dampfspannkräfte und die Kochpunkte die unten folgenden Werte abgelesen.

Tabelle 168.

Dampfspannkraft eines Gemenges von
1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$ auf 1 $C_5H_{10}O_2$ auf 1 $C_6H_{12}O_2$
nach mm. **geordnet.**

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	°C.	mm.	°C.	mm	°C.	mm.	°C.
12	55,2	25	69,7	38	78,5	51	85,2
13	56,7	26	70,5	39	79,1	52	85,7
14	58,1	27	71,3	40	79,6	53	86,2
15	59,5	28	72,1	41	80,2	54	86,7
16	60,7	29	72,8	42	80,7	55	87,1
17	61,9	30	73,5	43	81,2	56	87,5
18	63,0	31	74,2	44	81,8	57	88,0
19	64,1	32	74,9	45	82,3	58	88,4
20	65,1	33	75,5	46	82,8	59	88,9
21	66,1	34	76,1	47	83,3	60	89,3
22	67,1	35	76,7	48	83,8	61	89,7
23	68,0	36	77,3	49	84,3	62	90,1
24	68,8	37	77,9	50	84,8		

Tabelle 169.

Kochpunkte eines Gemenges von
1 $C_2H_4O_2$ auf 1 $C_4H_8O_2$ auf 1 $C_5H_{10}O_2$ auf 1 $C_6H_{12}O_2$
nach °C. **geordnet.**

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
55	11,9	59	14,6	63	18,0	67	21,9
56	12,6	60	15,4	64	18,9	68	23,0
57	13,2	61	16,2	65	19,9	69	24,2
58	13,9	62	17,1	66	20,9	70	25,4

Tabelle 169 (Fortsetzung).

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.	°C.	mm.
71	26,6	76	33,7	81	42,6	86	52,5
72	27,9	77	35,5	82	44,5	87	54,7
73	29,3	78	37,2	83	46,4	88	57,0
74	30,6	79	38,9	84	48,5	89	59,3
75	32,1	80	40,7	85	50,5	90	61,6

Kahlbaum und Schröter.

Mit der vorliegenden ersten Abteilung unserer Arbeit ist die Veröffentlichung des von uns gesammelten Materiales zum Abschluss gebracht. Wir enthalten uns ausdrücklich und absichtlich jedweder Zusammenstellung wie auch der Mitteilung irgend eines der abzuleitenden Resultate; das alles soll erst in der hoffentlich noch in diesem Herbste zu beendigenden zweiten Abteilung, die sich mit der Zusammenfassung und rechnerischen Durchforschung wie auch kritischen Vergleichung der gesammelten Beobachtungen beschäftigen wird, geschehen.

Nur auf das eine wollen wir mit Rücksicht auf neuere Veröffentlichungen [1]) hinweisen, nämlich, dass G. C. Schmidt's Enthüllung Volta-Dalton's Gesetz habe für die homologen Fettsäuren Geltung [2]), natürlich eben so falsch ist wie seine Behauptung: „dass dieselbe Regel für die Alkohole zulässig ist, ergiebt sich auf das unzweideutigste aus Regnault's Zahlen".[3]) Wie wir in der

---

[1]) Vergl. Horstmann, Deutsch. chem. Gesellsch. Ber. Refr. Bd. 26. 1892. pag. 517: Wiedemann, Beiblätter, Bd. 16. 1892. pag. 588: und ganz neuerdings Nernst, Theoretische Chemie. 1893. pag. 52.

[2]) Zeitschrift f. physikal. Chemie. Bd. 7. 1891. pag. 467.

[3]) Ebenda.

zweiten Abteilung zeigen werden, hätte eine recht einfache Überlegung Schmidt vor dieser aus einer Überschätzung seiner unzureichenden Resultate erwachsenen Entdeckung schützen können.

Was wir jedoch hier schon als bedeutsames Resultat dieses Teiles unserer Arbeit betonen wollen, ist, dass durch die hier zuerst mitgeteilten Apparate und Methoden für die Chemie ein ganz neues Arbeitsfeld freigelegt ist in der Möglichkeit, das Verhalten der Stoffe in fast vollkommener Luftleere zu beobachten. Eine sehr viel grössere Zahl von Stoffen als die oben mitgeteilten, die den verschiedensten chemischen Typen angehören, sind bereits von uns untersucht. Solche Arbeiten beschäftigen uns gerade jetzt noch, und hoffen wir, auch über diese in Bälde eingehender berichten zu können. —

Noch haben wir Einiges zu den Tafeln zu bemerken, was besonders durch die ungeschlachte Grösse der Kurventafel A veranlasst wird.

Es ist, wie wir das schon zu Beginn ausdrücklich bemerkten, unser bestimmtes Bestreben gewesen, jedermann eine Kritik der erreichten Genauigkeit unserer Zahlenwerte zu ermöglichen; das gebot, die Kurven in der Originalgrösse zu veröffentlichen. Der für die Darstellung der Spannkraft gewählte zehnfache natürliche Massstab, 1 mm. Drucke ist in der Zeichnung durch 1 cm. wiedergegeben, bringt es mit sich, dass auch jede Abweichung, jeder Fehler in zehnfachem Massstabe erscheint. Gerade darin aber wird sich am deutlichsten die erreichte Genauigkeit wiederspiegeln, zumal, wenn wir daran erinnern, dass wir ausnahmslos unsere sämmtlichen Beobachtungen genau so wie wir sie erhalten und bei der Konstruktion der Kurven verwendet haben, auf dem Bilde geben. Um das ungefüge Format der Tafel A zu vermeiden, hätten wir etwa

nach Vorgang von Regnault auch die Kurven der normalen Fettsäuren in gleicher Weise wiedergeben können, wie wir das mit den weniger wichtigen Kurven auf Tafel B und C getan haben. Wer aber Regnault's Kurven selbst auf dem Bilde studirt hat, wird wissen, wie unerfreulich solches Studium ausfällt. Dazu wäre der schöne Überblick über den Wechsel der Siedekurve für ein einheitliches Koordinatennetz bei einer ganzen, grossen homologen Reihe verloren gegangen. Wie ein solches Bild im kleinen sich ausnimmt, wissen wir aus der 4. Figur zu Herrn Landolt's „Untersuchungen über die Dampftensionen homologer Verbindungen" auf Tafel II zum Supplementband VI von Liebig's Annalen. Der Wert einer derartigen Darstellung will uns jedoch ein übertrieben grosser nicht erscheinen.

Diese Überlegungen sind es gewesen, die uns veranlassten, in dem gewählten Massstab und in der gewählten Anordnung das Bild der Siedeerscheinung für diese Stoffgruppe zu geben. Da, wo solche Gründe nicht mehr mitsprachen, haben wir auch gern von einer derartigen aufdringlichen Darstellungsweise Abstand genommen. —

Aus der Datirung der Vorbemerkung ergiebt sich, dass seit dem Beginn des Druckes der Arbeit fast zwei Jahre verflossen sind. Es erklärt sich dies folgendermassen: Nachdem für sämmtliche Stoffe die Bestimmungen bis zur Wirkungsgrenze der Wasserluftpumpe durchgeführt waren, wurde mit der Drucklegung begonnen; da gelang es uns, die seit Jahren betriebene Konstruktion einer automatischen Quecksilberluftpumpe so zu vervollkommnen, dass nun tadellose Wirkung erzielt wurde. Damit war der im Plane der Arbeit [1]) ausge-

[1]) Vergl. pag. 26.

sprochene Wunsch, die Versuche über die bis dahin unüberschreitbare Grenze auszudehnen, erreicht, und nur natürlich war es, nun erst die Arbeit vollständig fertigzustellen, ehe mit der Veröffentlichung weiter fortgeschritten wurde. Das erklärt und entschuldigt, so hoffen wir, auch diese Verzögerung. —

Seit dem 1. Oktober des vergangenen Jahres ist in der Schweiz eine neue Rechtschreibung eingeführt, der Herr „Corrector" hat von dem Zeitpunkt an pflichtgemäss nach dieser die „Korrektur" durchgeführt. Als wir dessen gewahr wurden, hätte nur durch Kassirung einer Reihe von Bogen Remedur geschaffen werden können; damit schien uns das Übel zu hoch bezahlt, zumal ja nicht wir für die Labilität der „deutschen Schulmänner und Philologen" verantwortlich sind. Wir bitten also den geneigten Leser an der betreffenden Stelle, von der an die neue Rechtschreibung dann konsequent durchgeführt ist, sein orthographisches Gewissen dieser Neuerung anzupassen. —

Die sämmtlichen Glasapparate, die zur Verwendung kamen, sind nach unseren Zeichnungen von Herrn Karl Kramer in Freiburg i/Br. ausgeführt worden. Die vorzügliche und gewissenhatte Ausführung verdient unser höchstes Lob.

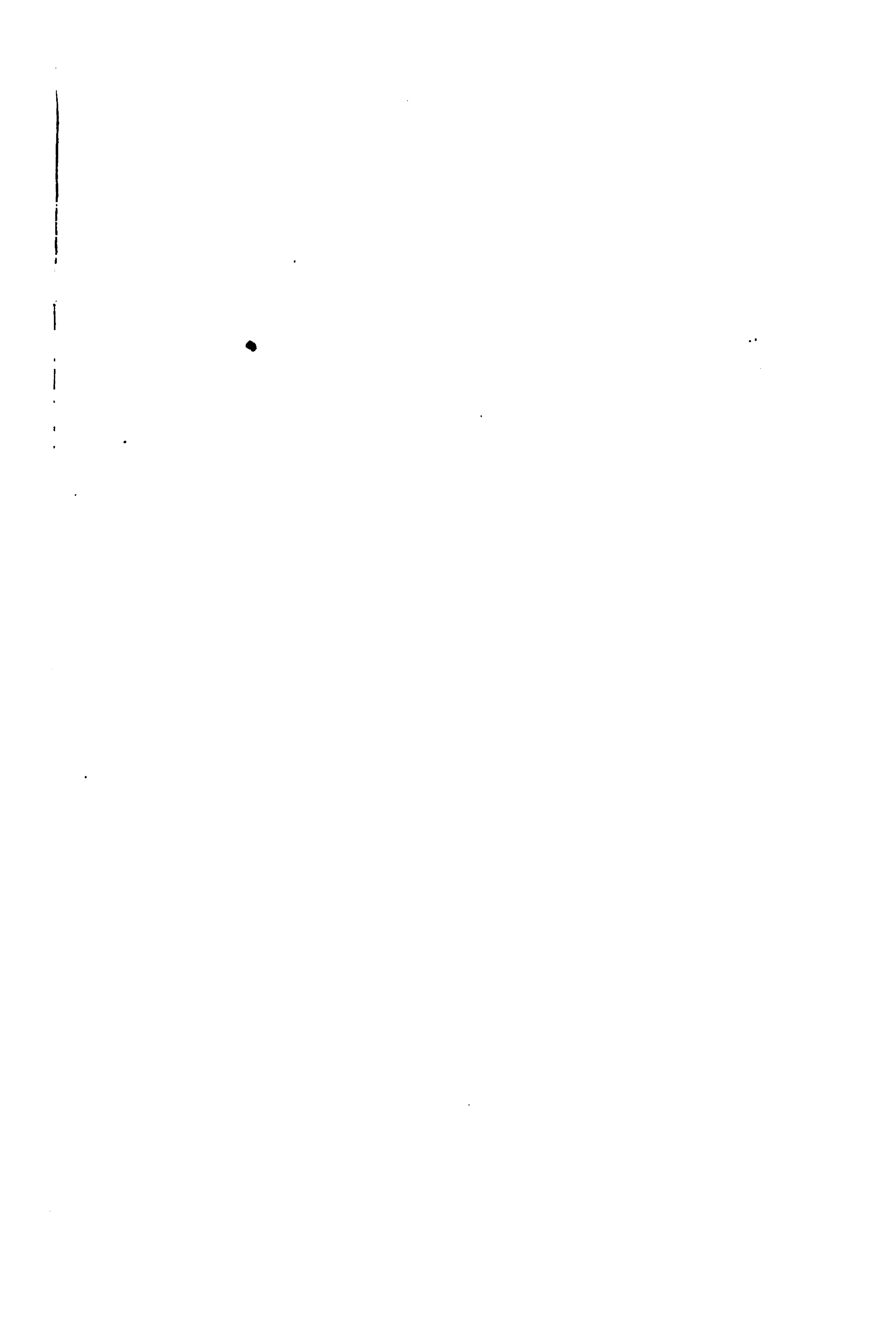
Über einzelne Teile der vorliegenden Arbeit ist bereits zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten Mitteilung gemacht worden, so: 1) an der 73ten Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft zu Davos am 19. August 1890, 2) vor der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel am 18. März und am 13. Mai 1891, 3) vor der Gesellschaft Deutscher

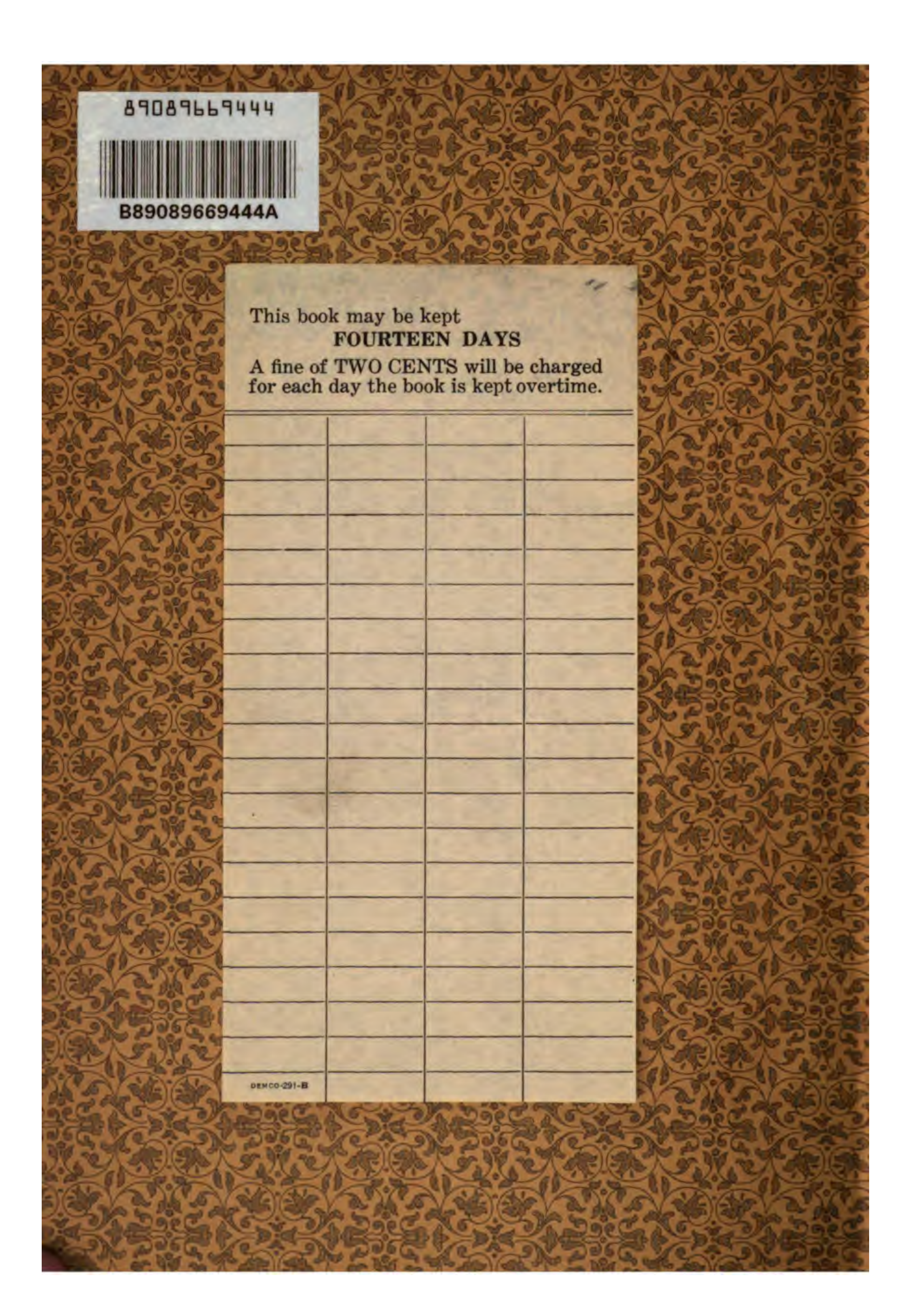
Naturforscher und Ärzte, Sektion für Instrumentenkunde, in Halle am 21. September und Sektion für Physik am 24. September 1891, 4) an der 75ten Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft zu Basel am 6. September 1892.

Ein geringer Teil der Arbeit wurde G. C. Schmidt als Dissertation überlassen, und wird ferner diese erste Abteilung auch in den Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel erscheinen.

Basel, Physikalisch-chemisches Laboratorium am 12. April 1893.

Georg W. A. Kahlbaum.





89089669444
B89089669444A
This book may be kept
FOURTEEN DAYS
A fine of TWO CENTS will be charged
for each day the book is kept overtime.
DEMCO-291-B

